



**Pedro Miguel Paiva Fonseca**

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Caracterização da Fase Activa de Catalisadores de Níquel Suportados em $\alpha$ -Alumina, Utilizando as Reacções de Desidrogenação e Hidrogenólise do Ciclohexano**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Fabio Barboza Passos, Professor Doutor, Universidade Federal Fluminense

Co-orientador: Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca, Professora Doutora, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguentes: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo

Vogais: Prof<sup>a</sup>. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca

Prof. Doutor Fabio Barboza Passos



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Maio, 2015**

**Caracterização da Fase Activa de Catalisadores de Ni suportados em  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Utilizando as Reacções de Desidrogenação e Hidrogenólise do Ciclohexano**

**Pedro Miguel Paiva Fonseca**



**Pedro Miguel Paiva Fonseca**

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Caracterização da Fase Activa de Catalisadores de Níquel  
Suportados em  $\alpha$ -Alumina, Utilizando as Reacções de  
Desidrogenação e Hidrogenólise do Ciclohexano**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Fabio Barboza Passos, Professor Doutor, Universidade Federal Fluminense

Co-orientador: Isabel Fonseca, Professora Doutora, FCT/UNL

Monte da Caparica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

**Maio, 2015**

*Caracterização da Fase Activa de Catalisadores de Níquel Suportados em  $\alpha$ -Alumina, Utilizando as Reacções de Desidrogenação e Hidrogenólise do Ciclohexano*

## **Caracterização da Fase Activa de Catalisadores de Níquel Suportados em $\alpha$ -Alumina, Utilizando as Reacções de Desidrogenação e Hidrogenólise do Ciclohexano**

### **Indicação de direitos de cópia**

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

*Caracterização da Fase Activa de Catalisadores de Níquel Suportados em  $\alpha$ -Alumina, Utilizando as Reacções de Desidrogenação e Hidrogenólise do Ciclohexano*

## **Dedicatória e Agradecimentos**

---

Em primeiro lugar, gostaria de expressar o mais profundo agradecimento ao meu orientador, o Professor Fabio Barboza Passos, por me ter acolhido da melhor maneira possível no laboratório que supervisiona, o RECAT, e por me ter feito sentir parte da 'família RECATiana' durante os seis meses que tive o prazer de desenvolver trabalhos experimentais em Niterói, Rio de Janeiro. Uma palavra de agradecimento também à instituição que me acolheu, na pessoa do professor, a Universidade Federal Fluminense, em especial a todos os responsáveis pelo Campus da Praia Vermelha em Niterói.

Em segundo lugar, uma palavra de apreço à minha orientadora em Portugal, a Professora Isabel Fonseca, por me ter apresentado ao seu amigo e professor Fabio Barboza Passos, e assim me proporcionar a oportunidade de desenvolver estudos na área de catálise num país com horizontes de estudo bem mais alargados. Para além de me ter feito crescer como aluno de mestrado em Engenharia Química e Bioquímica, fez-me também crescer como pessoa pelo facto de ter experienciado um país e uma cultura que desconhecia até à data.

A todos os pesquisadores e colegas com quem tive a sorte de privar enquanto desenvolvi os meus trabalhos experimentais no laboratório do RECAT, fica um grande obrigado por me terem ajudado a ultrapassar todas as adversidades com que me deparei ao longo dos seis meses que aí passei, por todos os conhecimentos transmitidos e pelas amizades que ficaram gravadas no coração e nunca mais serão esquecidas: Joana, Laura, Pedro, Aracelis, André, Elisa, Maria, Ariana, Camila, Heloá, Hugo, Alex, Ludmila, Luís, Carlinhos e Ana Carla.

A todos os meus amigos que partilharam comigo esta aventura, directa ou indirectamente. Não posso deixar de agradecer especialmente à Gabriella, amiga, colega de curso e companheira de casa, com quem partilhei mais intensamente os meses que passei no Brasil; à Maria e ao Patrick, por nos terem assistido na cidade maravilhosa, os quais adorei rever e com quem tive o prazer de vivenciar, uma vez mais, grandes momentos de confraternização; ao Daniel Galveia, companheiro de 'trilhas' e outros programas que tais; ao Daniel Simões, por me ter acolhido em São Paulo como só ele sabe, e à Cristiana e à Cátia, também elas antigas FCTenses, e paulistas nos dias que correm, procurando por oportunidades que infelizmente o nosso país teima em não nos facultar. Ao Beni, ao Daniel e ao Filipe, por terem sido aqueles que fizeram o esforço adicional para rumar ao Rio de Janeiro desde Almada, e assim passarem comigo duas das semanas mais intensas durante a minha estadia.

E por fim, o agradecimento do fundo do coração a toda a minha família, em especial ao meu pai e à minha mãe, Vitor e Margarida, e aos meus avós, Leonel e Fernanda, por me terem proporcionado as condições financeiras e o grande apoio moral para que me fosse possível crescer com esta grande experiência carioca; aos meus irmãos, Cá e João, que sempre me incentivaram a arriscar como já eles fizeram noutras alturas da sua vida; e aos meus queridos primos brasileiros, Luís, Rodrigo, Albertina e Didil, por me terem acolhido como um filho durante toda a minha estadia, por serem mais que pais e irmãos para mim, pois sem eles teria sido tudo mais difícil.

Este trabalho é dedicado a todos vocês: um obrigado daqueles... 'Valeu'!



## Resumo

---

A constante melhoria da eficiência energética dos processos industriais actuais é crucial para o contínuo desenvolvimento sustentável da espécie humana. O estudo das reacções de desidrogenação e hidrogenólise do ciclohexano, sobre catalisadores suportados, pode contribuir para um melhor entendimento acerca dos processos de formação e armazenamento de  $H_2$ , uma das mais promissoras fontes de energia do futuro próximo, assim como para processos actuais tão importantes como a refinação ou o *reforming* catalítico do petróleo.

Escolheu-se estudar as referidas reacções sobre catalisadores de  $Ni/\alpha-Al_2O_3$ , preparados por três métodos distintos e submetidos a diferentes pré-tratamentos, de modo a realçar a dependência das reacções no que se refere às propriedades catalíticas. A maioria dos estudos anteriores sobre estas mesmas reacções recai sobre catalisadores com metais nobres, como a platina ou o paládio, bastante mais dispendiosos que o níquel para aplicações em larga escala.

Os precursores e catalisadores previamente preparados foram submetidos à caracterização por diferentes técnicas: Termogravimetria (sob fluxo oxidativo e não oxidativo), Difracção de Raios-X e Quimissorção de  $H_2$ . O estudo das reacções de desidrogenação e hidrogenólise do ciclohexano realizou-se recorrendo à análise por Cromatografia Gasosa, utilizando dois cromatógrafos distintos (*HEWLETT PACKARD 5890 SERIES II*, para GC, e *490 Micro GC Agilent*, para Micro GC).

Pôde concluir-se que o método de preparação dos catalisadores influenciou a actividade para ambas as reacções, assim como os diferentes pré-tratamentos aplicados. No geral, e na gama de temperaturas estudadas (entre 250 e 310° C), os catalisadores preparados pelo método com etilenodiamina evidenciaram maior actividade para a reacção de desidrogenação, sendo que os catalisadores preparados pelo método com etilenoglicol foram os mais activos para a reacção de hidrogenólise.

**Palavras-chave:** Desidrogenação, Hidrogenólise, Ciclohexano, Catalisadores de Ni Suportados, Cromatografia Gasosa



## **Abstract**

---

The constant improvement of nowadays industrial processes in terms of energetic efficiency is crucial for the continuous sustainable development of the human race. The study of cyclohexane dehydrogenation and hydrogenolysis reactions, under supported catalysts, can contribute for a better understanding of H<sub>2</sub> generation and storing processes, one of the most promising energy sources in a near future, as well as contributing to important current processes as oil refining and catalytic reforming.

It was decided to study the referred reactions under Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, prepared using three different methods and submitted to different pre-treatment procedures, in order to emphasize the reactions' dependency in terms of catalytic structure. Most of the previous work related to the same reactions relies on catalysts with noble metals, such as platinum or palladium, which are more expensive than nickel for large scale applications.

The previously prepared precursors and catalysts were submitted to characterizations under different analysis: Thermogravimetry (under oxidative and non-oxidative flow), X-Ray Diffraction and H<sub>2</sub> Chemisorption. The study of cyclohexane dehydrogenation and hydrogenolysis reactions was conducted using Gas Chromatography analysis with two different chromatographs (HEWLETT PACKARD 5890 SERIES II, for GC, and 490 Micro GC Agilent, for Micro GC).

It was concluded that the catalysts preparation method influence the activity for both reactions, as well as the different applied pre-treatments. In general, and under the range temperatures (between 250 and 310° C), the catalysts prepared with the method using ethylenediamine evidenced greater activity for the dehydrogenation reaction, while the catalysts prepared with the method using ethylenglycol were the ones with greater activity for the hydrogenolysis reaction.

**Keywords:** Dehydrogenation, Hydrogenolysis, Cyclohexane, Supported Ni Catalysts, Gas Chromatography



## Índice

|                                                                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| DEDICATÓRIA E AGRADECIMENTOS.....                                                                                                    | I         |
| RESUMO .....                                                                                                                         | III       |
| ABSTRACT .....                                                                                                                       | V         |
| ÍNDICE.....                                                                                                                          | VII       |
| ÍNDICE DE FIGURAS.....                                                                                                               | IX        |
| ÍNDICE DE TABELAS.....                                                                                                               | XIII      |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....                                                                                                  | XV        |
| CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJECTIVOS .....                                                                                           | 1         |
| INTRODUÇÃO.....                                                                                                                      | 1         |
| OBJECTIVOS .....                                                                                                                     | 1         |
| CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                                                                                             | 3         |
| 2.1. O PANORAMA ACTUAL MUNDIAL.....                                                                                                  | 3         |
| 2.2. O CICLOHEXANO ( $C_6H_{12}$ ) .....                                                                                             | 4         |
| 2.3. A REACÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO DO CICLOHEXANO .....                                                                                | 5         |
| <i>Pesquisas e estudos da desidrogenação do ciclohexano sobre diferentes catalisadores e por diferentes métodos e técnicas .....</i> | <i>6</i>  |
| 2.4. A REACÇÃO DE HIDROGENÓLISE DO CICLOHEXANO.....                                                                                  | 15        |
| <i>Pesquisas e estudos da hidrogenólise do ciclohexano sobre diferentes catalisadores e por diferentes métodos e técnicas .....</i>  | <i>15</i> |
| 2.5. MELHORAMENTO DE PROCESSOS E TECNOLOGIAS EXISTENTES.....                                                                         | 24        |
| <i>Células de Combustível .....</i>                                                                                                  | <i>24</i> |
| <i>Reforming Catalítico do Petróleo .....</i>                                                                                        | <i>25</i> |
| <i>Número de Cetano do Diesel .....</i>                                                                                              | <i>27</i> |
| CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....                                                                                          | 29        |
| 3.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM $\alpha$ -ALUMINA .....                                                    | 29        |
| <i>Método convencional: Ni (N) / <math>\alpha</math> - <math>Al_2O_3</math> .....</i>                                                | <i>29</i> |
| <i>Método sobre níquel-etilenodiamina: Ni (en) / <math>\alpha</math> - <math>Al_2O_3</math>.....</i>                                 | <i>29</i> |
| <i>Método sobre níquel-etilenoglicol: Ni (EG) / <math>\alpha</math> - <math>Al_2O_3</math>.....</i>                                  | <i>29</i> |
| <i>Pré-tratamento dos Catalisadores de Ni / <math>\alpha</math> - <math>Al_2O_3</math>.....</i>                                      | <i>30</i> |
| 3.2. TÉCNICAS E ANÁLISES UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA.....                                                          | 31        |
| <i>Análise Térmica .....</i>                                                                                                         | <i>31</i> |

|                                                                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>Difracção de Raios-X (DRX)</i> .....                                                                                      | 32        |
| <i>Quimissorção de <math>H_2</math></i> .....                                                                                | 34        |
| <i>Testes Catalíticos na Unidade de Reacção do Ciclohexano</i> .....                                                         | 38        |
| 3.4. CÁLCULOS IMPORTANTES APÓS OS TESTES CATALÍTICOS .....                                                                   | 44        |
| <i>Cromatógrafo GC</i> .....                                                                                                 | 44        |
| <i>Cromatógrafo Micro GC</i> .....                                                                                           | 46        |
| 3.5. DETERMINAÇÃO DO ERRO EXPERIMENTAL DOS TESTES CATALÍTICOS .....                                                          | 48        |
| <b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                                                                             | <b>51</b> |
| 4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....                                                                                   | 51        |
| 4.2. DIFRACÇÃO DE RAIOS-X (DRX) .....                                                                                        | 55        |
| 4.3. QUIMISSORÇÃO DE $H_2$ .....                                                                                             | 61        |
| 4.4. ERRO EXPERIMENTAL.....                                                                                                  | 63        |
| 4.5. TESTES CATALÍTICOS.....                                                                                                 | 65        |
| <i>Análise por GC</i> .....                                                                                                  | 65        |
| <i>Turn-Over Frequency (TOF)</i> .....                                                                                       | 83        |
| <i>Dispersão e velocidades de conversão</i> .....                                                                            | 85        |
| <i>Análise por Micro GC</i> .....                                                                                            | 86        |
| <i>Rendimentos obtidos por GC e Micro GC</i> .....                                                                           | 90        |
| <b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....                                                                  | <b>91</b> |
| <b>BIBLIOGRAFIA</b> .....                                                                                                    | <b>93</b> |
| <b>ANEXOS</b> .....                                                                                                          | <b>99</b> |
| ANEXO 1 – CÁLCULO DO GRAU DE REDUÇÃO DE UM CATALISADOR EQUIVALENTE AO UTILIZADO NESTE TRABALHO, 10%<br>Ni/A- $Al_2O_3$ ..... | 99        |
| ANEXO 2 – CÁLCULOS REALIZADOS PARA AS ANÁLISES DE QUIMISSORÇÃO DE $H_2$ .....                                                | 101       |
| <i>Área Metálica</i> .....                                                                                                   | 101       |
| DISPERSÃO METÁLICA .....                                                                                                     | 101       |
| ANEXO 3 – CÁLCULO DO NÚMERO DE SÍTIOS DO NÍQUEL NA SUPERFÍCIE DO CATALISADOR.....                                            | 103       |
| ANEXO 4 – GRÁFICOS DAS ISOTÉRMICAS OBTIDOS NAS ANÁLISES DE QUIMISSORÇÃO DE $H_2$ .....                                       | 105       |

## Índice de Figuras

|                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Evolução da população mundial[6] (adaptado).....                                                                                   | 3  |
| Figura 2 – A molécula de ciclohexano .....                                                                                                    | 4  |
| Figura 3 – Molécula de ciclohexano nas várias conformações possíveis .....                                                                    | 4  |
| Figura 4 – Dois caminhos distintos para a reacção de desidrogenação do ciclohexano[21].....                                                   | 6  |
| Figura 5 – Deformações na superfície de um catalisador [19] (adaptado) .....                                                                  | 8  |
| Figura 6 – Mecanismo da desidrogenação do ciclohexano segundo Blakely, D. & Somorjai, G. [5] (adaptado).....                                  | 9  |
| Figura 7 – Produção de benzeno sobre os vários mono-cristais de Pt [16] (adaptado).....                                                       | 10 |
| Figura 8 – Esquema reaccional da desidrogenação do ciclohexano, com e sem a presença de hidrogénio/deutério co-adsorvido[22] (adaptado) ..... | 11 |
| Figura 9 – Esquema das diferentes adsorções dos compostos estudados por Tjandra, S. & Zaera, F.[18] (adaptado).....                           | 13 |
| Figura 10 – Esquema da montagem experimental utilizada por Biniwale et al.[3] (adaptado) .....                                                | 14 |
| Figura 11 – As três reacções observadas por Goneim et al.[15].....                                                                            | 15 |
| Figura 12 – Superfície da platina, evidenciando as várias características estruturais [5] (adaptado) .....                                    | 17 |
| Figura 13 – Influência da temperatura na selectividade molar dos produtos dos testes catalíticos [4] (adaptado).....                          | 18 |
| Figura 14 – Mecanismo reaccional da hidrogenólise do ciclohexano proposto por Locatelli et al. [4] (adaptado).....                            | 19 |
| Figura 15 – Diferenças nas dispersões dos catalisadores de acordo com a temperatura de calcinação[27] (adaptado).....                         | 20 |
| Figura 16 – Esquema reaccional de acordo com Shi, H. Et al.[27] (adaptado) .....                                                              | 21 |
| Figura 17 – Esquema reaccional da abertura do anel do ciclohexano [25].....                                                                   | 23 |
| Figura 18 – Molécula de ciclohexano sem espécies adsorvidas (esquerda) e com espécies adsorvidas (direita) [25] .....                         | 23 |
| Figura 19 – Funcionamento e tipos de células de combustível mais comuns[31] (adaptado) .....                                                  | 25 |
| Figura 20 – Esquema do processo de Reforming Catalítico [33] (adaptado) .....                                                                 | 26 |
| Figura 21 – Equipamento utilizado para a realização da TGA; pormenor do modelo do aparelho .....                                              | 32 |
| Figura 22 – Controlador de caudal volumétrico acoplado ao aparelho de TGA: SHIMADZU FC-60A ...                                                | 32 |
| Figura 23 – Aparelho utilizado para a realização das análises de DRX: Rigaku Miniflex II .....                                                | 33 |
| Figura 24 – Pormenor da inserção da amostra no aparelho de análises de DRX.....                                                               | 34 |
| Figura 25 – Diagrama da unidade micromeritics ASAP 2010 utilizada para a análise de quimissorção estática de $H_2$ .....                      | 35 |

|                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 26 – Esquema ilustrativo dos resultados de uma quimissorção por pulsos utilizando um espectómetro de massa (E.M.)[42] .....                                      | 36 |
| Figura 27 – Reactor para quimissorção preparado; reactor montado na unidade para análise .....                                                                          | 36 |
| Figura 28 – Equipamento micromeritics ASAP 2010 utilizado nas análises de quimissorção de $H_2$ .....                                                                   | 37 |
| Figura 29 – Unidade de Reacção do Ciclohexano utilizada nos testes catalíticos .....                                                                                    | 38 |
| Figura 30 – Saturador de Ciclohexano e Cromatógrafo para GC utilizados nos testes catalíticos .....                                                                     | 38 |
| Figura 31 – Reactor de quartzo montado; controlador do forno; forno, tapado com lã de quartzo para isolar termicamente o reactor .....                                  | 38 |
| Figura 32 – Pormenor das válvulas de abertura e ligações de gases à unidade; cromatógrafo para Micro GC, com respectivo computador para análise dos cromatogramas ..... | 39 |
| Figura 33 – Esquema da unidade de reacção do ciclohexano.....                                                                                                           | 41 |
| Figura 34 – Teste 1 de estabilização da carga inicial de ciclohexano.....                                                                                               | 41 |
| Figura 35 – Teste 2 de estabilização da carga inicial de ciclohexano.....                                                                                               | 42 |
| Figura 36 – Exemplo de representação gráfica da correlação de testes[48] .....                                                                                          | 49 |
| Figura 37 – Curva Termogravimétrica do Precursor Ni (N).....                                                                                                            | 51 |
| Figura 38 – Representação da Taxa de Perda de Peso do Precursor Ni (N) .....                                                                                            | 52 |
| Figura 39 – Curva Termogravimétrica do Precursor Ni (en).....                                                                                                           | 52 |
| Figura 40 – Representação da Taxa de Perda de Peso do Precursor Ni (en) .....                                                                                           | 53 |
| Figura 41 – Análise Termogravimétrica do Precursor Ni (EG).....                                                                                                         | 53 |
| Figura 42 – Representação da Taxa de Perda de Peso do Precursor Ni (EG).....                                                                                            | 54 |
| Figura 43 – Difractograma referente ao precursor Ni (N), antes e depois de calcinação, com e sem decomposição .....                                                     | 55 |
| Figura 44 – Difractograma referente ao precursor Ni (en), antes e depois de calcinação, com e sem decomposição .....                                                    | 56 |
| Figura 45 – Difractograma referente ao precursor Ni (EG), antes e depois de calcinação, com e sem decomposição .....                                                    | 57 |
| Figura 46 – Difractograma referente aos precursores preparados pelos três métodos distintos .....                                                                       | 58 |
| Figura 47 – Representação de Arrhenius para a desidrogenação dos catalisadores Ni (N) .....                                                                             | 66 |
| Figura 48 – Representação de Arrhenius para a hidrogenólise dos catalisadores Ni (N) .....                                                                              | 67 |
| Figura 49 – Representação de Arrhenius para a desidrogenação dos catalisador Ni (en) .....                                                                              | 68 |
| Figura 50 – Representação de Arrhenius para a hidrogenólise dos catalisadores Ni (en) .....                                                                             | 69 |
| Figura 51 – Representação de Arrhenius para a desidrogenação dos catalisadores Ni (EG).....                                                                             | 71 |
| Figura 52 – Representação de Arrhenius para a hidrogenólise dos catalisadores Ni (EG).....                                                                              | 72 |
| Figura 53 – Representação de Arrhenius para a desidrogenação dos catalisadores da série C.....                                                                          | 74 |
| Figura 54 – Representação de Arrhenius para a hidrogenólise dos catalisadores da série C.....                                                                           | 75 |



|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 55 – Representação de Arrhenius para a desidrogenação dos catalisadores da série DC .....                  | 76 |
| Figura 56 – Representação de Arrhenius para a hidrogenólise dos catalisadores da série DC .....                   | 77 |
| Figura 57 – Selectividade para as reacções de desidrogenação e hidrogenólise sobre os catalisadores Ni (N) .....  | 80 |
| Figura 58 – Selectividade para as reacções de desidrogenação e hidrogenólise sobre os catalisadores Ni (en) ..... | 81 |
| Figura 59 – Selectividade para as reacções de desidrogenação e hidrogenólise sobre os catalisadores Ni (EG).....  | 82 |



## **Índice de Tabelas**

|                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Condições de trabalho do cromatógrafo para GC .....                                                                                       | 40 |
| Tabela 2 – Condições de trabalho do cromatógrafo para Micro GC .....                                                                                 | 40 |
| Tabela 3 – Tamanho médio dos cristallitos, obtido por DRX .....                                                                                      | 59 |
| Tabela 4 – Efeito do pré-tratamento no tamanho médio do cristallito, $L_{\text{médio}}$ .....                                                        | 59 |
| Tabela 5 – Efeito da preparação do tamanho médio do cristallito, $L_{\text{médio}}$ .....                                                            | 60 |
| Tabela 6 – Resultados da quimissorção total de $H_2$ .....                                                                                           | 61 |
| Tabela 7 – Resultados da quimissorção irreversível de $H_2$ .....                                                                                    | 62 |
| Tabela 8 – Resultados da velocidade de conversão total dos produtos nos três testes para determinação do erro experimental .....                     | 63 |
| Tabela 9 – Resultados sem transformação para a aferição do erro experimental .....                                                                   | 64 |
| Tabela 10 – Resultados com transformação para a aferição do erro experimental .....                                                                  | 64 |
| Tabela 11 – Resultados da desidrogenação dos catalisadores Ni (N) .....                                                                              | 66 |
| Tabela 12 – Resultados da hidrogenólise nos catalisadores Ni (N) .....                                                                               | 67 |
| Tabela 13 – Resultados da desidrogenação nos catalisadores Ni (en) .....                                                                             | 68 |
| Tabela 14 – Resultados da hidrogenólise nos catalisadores Ni (en) .....                                                                              | 70 |
| Tabela 15 – Resultados da desidrogenação nos catalisadores Ni (EG) .....                                                                             | 71 |
| Tabela 16 – Resultados da hidrogenólise nos catalisadores Ni (EG) .....                                                                              | 72 |
| Tabela 17 – Resultados da desidrogenação nos catalisadores da série C .....                                                                          | 74 |
| Tabela 18 – Resultados da hidrogenólise nos catalisadores da série C .....                                                                           | 75 |
| Tabela 19 – Resultados da desidrogenação nos catalisadores da série DC .....                                                                         | 77 |
| Tabela 20 – Resultados da hidrogenólise dos catalisadores da série DC .....                                                                          | 78 |
| Tabela 21 – TOF para a reacção de desidrogenação .....                                                                                               | 83 |
| Tabela 22 – TOF para a reacção de hidrogenólise .....                                                                                                | 84 |
| Tabela 23 – Velocidades de conversão da desidrogenação e hidrogenólise, e dispersão .....                                                            | 85 |
| Tabela 24 – Selectividade para cada produto da reacção de hidrogenólise sobre Ni (N) C .....                                                         | 86 |
| Tabela 25 – Selectividade para cada produto da reacção de hidrogenólise sobre Ni (N) DC .....                                                        | 86 |
| Tabela 26 – Selectividade para cada produto da reacção de hidrogenólise sobre Ni (en) C .....                                                        | 87 |
| Tabela 27 – Selectividade para cada produto da reacção de hidrogenólise sobre Ni (en) DC .....                                                       | 87 |
| Tabela 28 – Selectividade para cada produto da reacção de hidrogenólise sobre Ni (EG) C .....                                                        | 88 |
| Tabela 29 – Selectividade para cada produto da reacção de hidrogenólise sobre Ni (EG) DC .....                                                       | 88 |
| Tabela 30 – Comparação dos rendimentos obtidos para as reacções de desidrogenação e hidrogenólise do ciclohexano, mediante a análise efectuada ..... | 90 |



## **Lista de abreviaturas e siglas**

---

GC – Cromatografia Gasosa

Micro GC – Micro Cromatografia Gasosa

DRX – Difracção de Raios-X

TGA – Análise Termogravimétrica

LEED – *Low-Energy Electron Diffraction*

AES – *Auger Electron Spectroscopy*

TPD – Dessorção a Temperatura Programada

LITD-FTMS – *Laser Induced Thermal Desorption-Fourier Transform Mass Spectrometry*

TDS – *Thermal Desorption Spectroscopy*

CN – Número de Cetano

en – Etilenodiamina

EG – Etilenoglicol

TCD – *Thermal Conductivity Detector*

FID – Detector de Ionização de Chama

TOF – *Turn-Over Frequency*

ICC – Coeficiente de Correlação Intraclases



## Capítulo 1 – Introdução e Objectivos

---

Serve o presente capítulo para apresentar as motivações do trabalho realizado, assim como os objectivos inerentes ao desenvolvimento do mesmo. Apresentam-se ainda as inúmeras etapas utilizadas de modo a que os objectivos referidos fossem cumpridos.

### Introdução

Diversos estudos têm sido desenvolvidos no que diz respeito ao sistema reaccional desidrogenação-hidrogenólise do ciclohexano.

A reacção de desidrogenação do ciclohexano tem uma importância extrema em processos químicos industriais, como a refinação ou o *reforming* catalítico do petróleo[1]. Para além destes, por ser uma reacção em que se forma hidrogénio, tem-se estudado a possibilidade de acoplar a reacção ao armazenamento e transporte deste composto através de hidretos orgânicos líquidos (LOH), algo que possibilitaria, por exemplo, o fornecimento directo de  $H_2$  a células de combustível[2,3].

O estudo da reacção de hidrogenólise do ciclohexano também é bastante importante, na medida em que contribui para aferir sobre a caracterização dos catalisadores, nomeadamente com o mecanismo de ruptura de ligações C-C de compostos cíclicos em diversas reacções catalíticas importantes. Um exemplo disso mesmo é o aumento do número de cetano do *diesel*, através da conversão dos compostos cíclicos em acíclicos[4].

Por estes motivos, a síntese de catalisadores com selectividade para uma ou outra reacção tem sido amplamente estudada até à data, com mais ênfase na reacção de desidrogenação. Para esta reacção, por ser considerada insensível à estrutura, os factores principais para uma boa actividade catalítica têm sido a dispersão da fase activa e/ou a acidez do catalisador. Na hidrogenólise, esses factores ainda não foram bem definidos por se tratar de uma reacção sensível à estrutura, algo que poderá requerer uma análise textural intensiva ou o desenvolvimento de novas técnicas de fácil compreensão e implementação, para chegar a um mesmo resultado[5].

### Objectivos

O estudo das reacções de desidrogenação e hidrogenólise do ciclohexano mostra-se bastante relevante, na medida em que poderá fornecer uma correlação entre as características texturais do catalisador e as velocidades de cada uma das reacções estudadas. Com estes dados, a optimização do sistema reaccional em processos químicos industriais como os citados acima serão facilitados.

Para que fosse possível a obtenção dos resultados pretendidos, foram estudados catalisadores com o mesmo suporte,  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , a mesma fase activa, o metal Ni, e a mesma concentração

durante as reacções de desidrogenação e hidrogenólise do ciclohexano, alterando apenas o método de preparação dos mesmos para provocar modificações na estrutura de cada um. Para identificar estas diferenças, realizaram-se vários testes catalíticos das reacções de desidrogenação e hidrogenólise do ciclohexano, utilizando uma unidade especificamente montada para o efeito, onde se recolheram dados através de cromatografia gasosa (GC e Micro GC), possibilitando assim a identificação dos possíveis intermediários nas interacções entre as moléculas e a fase activa do catalisador.

Outras técnicas foram utilizadas durante o trabalho com o propósito de caracterizar física e quimicamente os catalisadores, antes da reacção, assim como descrever a estrutura da fase activa que poderá contribuir para as variações das velocidades de uma e outra reacção.

Enumeram-se em seguida as técnicas utilizadas:

- Difracção de raios-X (DRX)
- Análise Termogravimétrica (TGA)
- Quimissorção de  $H_2$



## Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Neste capítulo descreve-se a evolução na pesquisa do assunto que se pretende aprofundar com este trabalho, fornecendo igualmente um *background* sobre os processos onde este poderá ser útil no futuro.

### 2.1. O panorama actual mundial

Nos tempos que correm, a humanidade tem em mãos algo que pode constituir um dos maiores desafios desde que se conhece a sua existência. Esse desafio prende-se com o crescimento massivo da espécie humana e a consequente possibilidade de sobrepopulação na Terra. O crescimento populacional tem vindo a intensificar-se desde a segunda metade do séc. XIX, aquando da Revolução Industrial iniciada na Europa. A evolução constante nas décadas seguintes ao nível das várias indústrias, maioritariamente aquelas ligadas à energia e à produção alimentícia, foram cruciais para o aumento da esperança média de vida, principalmente devido à diminuição da taxa de mortalidade[6]. Desde 1950 que se assiste a este fenómeno de uma maneira mais generalizada, o que fez com que, apenas em 50 anos, a população do planeta crescesse para mais do dobro. Em 2011 ultrapassou-se a barreira dos 7 mil milhões e, apesar da taxa de crescimento anual mundial estar em baixa desde a década de 90, estima-se que esse número aumente até 2050, ficando algures entre 8,3 e 10,9 mil milhões de pessoas[6,7]. (Fig. 1)

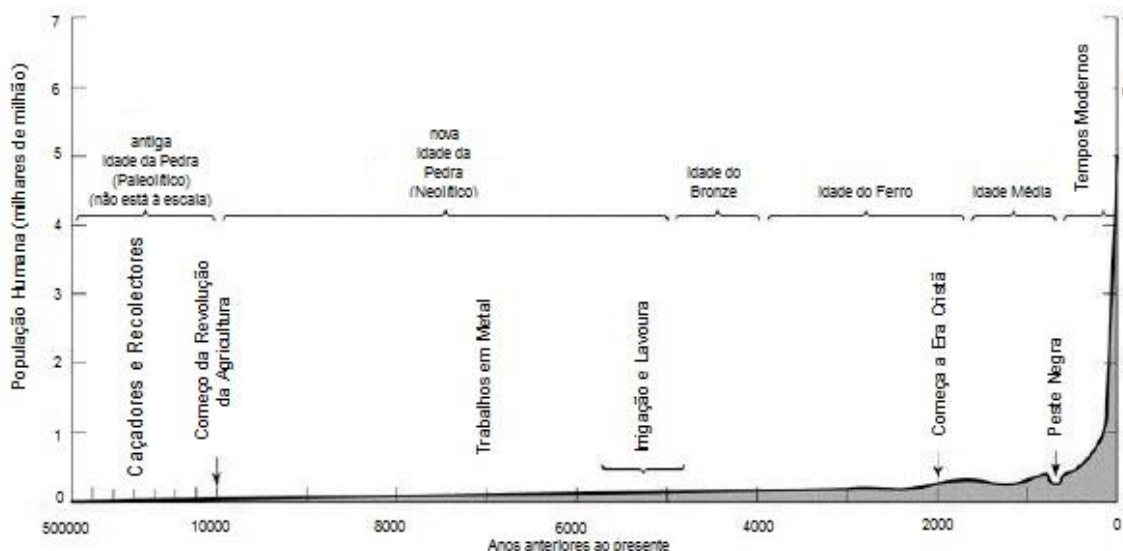
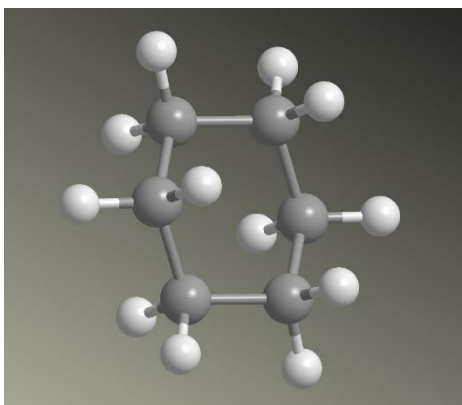


Figura 1 – Evolução da população mundial[6] (adaptado)

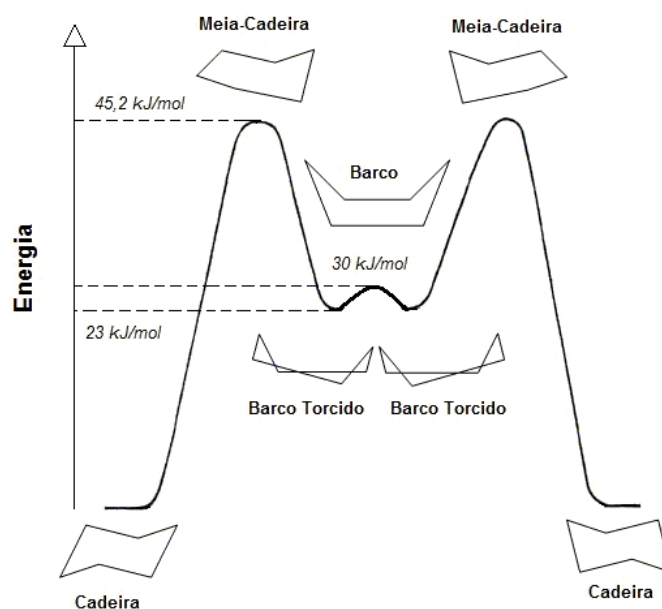
Desta forma, torna-se bastante importante o melhoramento da eficiência energética de processos e tecnologias já existentes ou mesmo a procura de processos mais eficientes, de maneira a fazer face ao constante aumento da procura derivada do aumento populacional.

## 2.2. O Ciclohexano ( $C_6H_{12}$ )



*Figura 2 – A molécula de ciclohexano*

A molécula do ciclohexano é composta por seis átomos de carbono e doze átomos de hidrogénio (Fig. 2). Em meados do século XIX já se conhecia a existência das moléculas cíclicas, embora não se conhecessem as suas conformações. Acreditava-se que as moléculas eram planas e, por isso, apresentavam certas tensões de acordo com os ângulos formados no plano. Só em 1890 surgiu uma sugestão de Hermann Sachse, defendendo que o ciclohexano apresentava uma estrutura tridimensional que aliviava essa tensão entre ligações na molécula. Os ângulos entre os carbonos do composto não apresentam qualquer tensão se o anel adoptar uma conformação em cadeira. Assim, é esta a conformação mais estável conhecida para a molécula de ciclohexano[8] (Fig. 3):



*Figura 3 – Molécula de ciclohexano nas várias conformações possíveis*

O ciclohexano encontra-se presente na natureza como parte do crude, gases vulcânicos ou do fumo de cigarros, mas também pode ser obtido de forma sintética. À temperatura ambiente é um líquido incolor, inflamável e pouco tóxico, podendo provocar irritações oculares ou, quando

inalado em grandes quantidades, tremores, convulsões e até desmaio. A sua temperatura de ebulição é de 80,7° C[9,10].

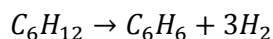
Tradicionalmente, o ciclohexano sintético obtém-se através da destilação fraccionada da nafta, mas a sua separação é dificultada devido ao elevado número de componentes com pontos de ebulição similares. Actualmente, a sua maior produção provém da hidrogenação catalítica do benzeno, por ser uma operação mais simples e eficiente[11]. No ano de 1993, a sua produção na Europa era já de cerca de 900 mil de toneladas anualmente, valor esse que superou o dobro apenas em dez anos, sendo que em 2003 a produção foi superior a 2,2 milhões de toneladas[9,12]. Porém, as oscilações de mercado durante a primeira década do século XXI fizeram com que nos dez anos seguintes a sua produção estagnasse na Europa, atingindo no velho continente uma capacidade de produção total de ciclohexano de apenas 2,4 milhões de toneladas em 2013[13].

O ciclohexano é utilizado principalmente para a produção de intermediários do nylon, que por sua vez é utilizado no fabrico de roupas e outros materiais. Para além disso, é utilizado como solvente em diferentes processos químicos e industriais, mas tem sido substituído pelo benzeno em várias destas aplicações[10,14].

### **2.3. A Reacção de Desidrogenação do Ciclohexano**

O estudo da reacção de desidrogenação do ciclohexano tem sido constantemente abordado ao longo dos últimos cinquenta anos[15]. A principal razão prende-se com o interesse industrial associado aos produtos formados nesta reacção, o benzeno e o hidrogénio, para processos de refinação ou de *reforming* catalítico do petróleo[1]. Uma outra razão relaciona-se com um dos objectivos mais importantes da catálise em hidrocarbonetos: aferir sobre os centros activos onde se dá a quebra das ligações C-H[5].

Há que salientar, acima de tudo, o seu interesse industrial. A reacção em questão, ao contrário dos processos petroquímicos usuais para a produção de H<sub>2</sub>, não produz CO nem CO<sub>2</sub> (Eq. 1). Este facto revela-se bastante importante, na medida em que a desactivação do catalisador pelos compostos de carbono é minimizada. Partindo deste pressuposto, têm sido formuladas hipóteses de alimentar e armazenar H<sub>2</sub> nas células de combustível através desta reacção[2,3].



*Equação 1 – Desidrogenação do ciclohexano*

A implementação da reacção em questão só é viável economicamente mediante o uso de um catalisador. A maioria dos estudos feitos até à data focam-se na platina como metal activo[5,16]. Porém, mais recentemente, tem-se estudado o efeito de outros catalisadores na mesma reacção com resultados de conversão idênticos, entre eles o níquel[1,3,17,18], economicamente muito mais viável (o preço de compra de 1g de Pt é aproximadamente o mesmo que o de 1kg de Ni)[19,20].

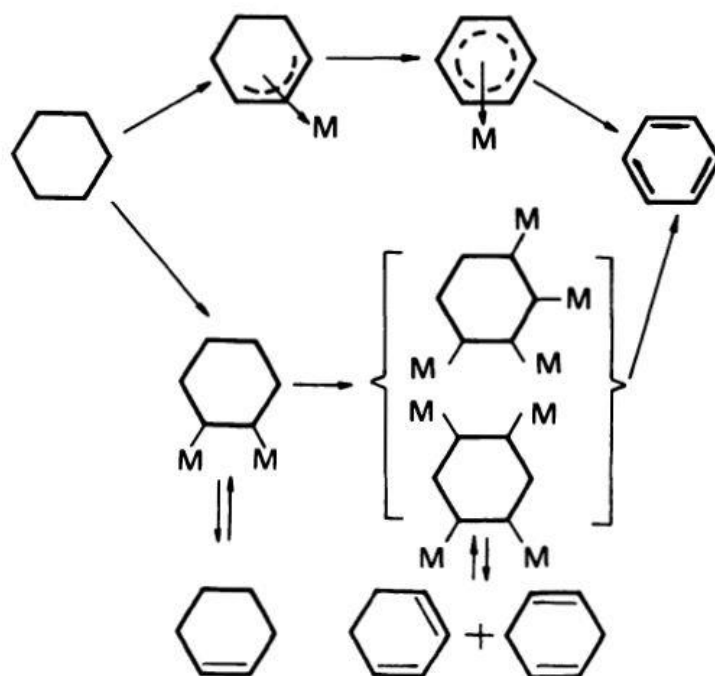
Tipicamente, a reacção dá-se com o transporte do ciclohexano gasoso, utilizando ou não  $H_2$  para o efeito, até à superfície sólida do catalisador, empregando temperaturas usualmente superiores a  $230^\circ C$ .

Apresentam-se em seguida as principais publicações relevantes acerca da reacção de desidrogenação do ciclohexano, publicadas até à data.

### **Pesquisas e estudos da desidrogenação do ciclohexano sobre diferentes catalisadores e por diferentes métodos e técnicas**

O capítulo elaborado por *Paál, Z & Tétényi, P.*[21], de 1982, revela uma compilação de estudos relevantes e importantes acerca das reacções de desidrogenação e hidrogenólise de vários hidrocarbonetos, sobre vários catalisadores metálicos.

Focando a atenção na reacção de desidrogenação do ciclohexano, estes apontam que a principal razão para que esta se dê é a sua muito favorável termodinâmica para a formação do principal produto, benzeno. Porém, referem a possibilidade de existência de dois caminhos distintos: um deles a partir de um intermediário, o ciclohexeno, e outro por via directa, originando o benzeno num passo só (Fig. 4). Os catalisadores utilizados influenciarão o caminho que prevalecerá (sobre Co ou Ni, caminho com intermediário; sobre Pt ou Pd, caminho directo). Citam também que as partículas de metal de maiores dimensões favorecem a reacção por via directa, sendo que os átomos metálicos menores favorecem a formação de um intermediário[21].



*Figura 4 – Dois caminhos distintos para a reacção de desidrogenação do ciclohexano[21]*

Estes autores também citam que a energia de activação para a reacção em questão apresenta valores menores a baixas pressões. A explicação passa pelo facto de que, a altas pressões, os sítios activos são bloqueados por moléculas de reagente adsorvidas e convertidas em depósitos

de carbono mais rapidamente, uma vez que o período de colisão entre partículas também diminui[21].

Para além disso, os pesquisadores citam que, apesar da reacção de desidrogenação do ciclohexano para benzeno apresentar alguma sensibilidade à presença de degraus (“steps”) atómicos, a frequência de *turn-overs* (TOF) para esta reacção mostrou-se independente da concentração desses mesmos degraus e também de quinas (“kinks”) presentes na superfície catalítica. Porém, na reacção de hidrogenólise do mesmo composto, verifica-se que a TOF aumenta linearmente com a presença destas formações na superfície do catalisador[21].

Já o estudo de *Ali et al.*[1] incidiu sobre a reacção de desidrogenação do ciclohexano em catalisadores mono-metálicos com 0,35% (p/p) de Pt, Rh, Re e U, e também em catalisadores bi-metálicos de PtIr, PtRh, PtRe e PtU (com 0,35% (p/p) de cada um dos dois metais). Todos os catalisadores citados estavam suportados em  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para além disso, ainda se focaram na influência da adição de Cl e F, nas percentagens de 1, 3 e 6% (p/p), de modo a otimizar um catalisador bi-funcional de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou seja, para melhorar a sua actividade na hidroconversão do ciclohexano[1].

As reacções foram estudadas em função da temperatura (entre 200 e 500° C) e do tempo por LITD-FTMS (*Laser Induced Thermal Desorption-Fourier Transform Mass Spectrometry*). Partindo da premissa de que, introduzindo o ciclohexano directamente na superfície seca do metal se evita o bloqueamento da mesma, neste estudo os autores utilizaram um micro-reactor em que a corrente de ciclohexano foi introduzida a pulso, através de um jacto dispersor, criando uma microcamada de reagente na superfície metálica[1].

Verificaram que todos os catalisadores monometálicos exibem maior actividade com o aumento da temperatura, de acordo com a ordem  $\text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Re} \geq \text{U}$ , sendo o catalisador de Pt o mais activo e os catalisadores de Re e U exibindo actividades desprezíveis. No entanto, salientam que a actividade do catalisador de Rh diminui a partir de 425° C, aumentando a conversão para propano, uma vez que a selectividade deste catalisador para a hidrogenólise aumenta com a temperatura[1].

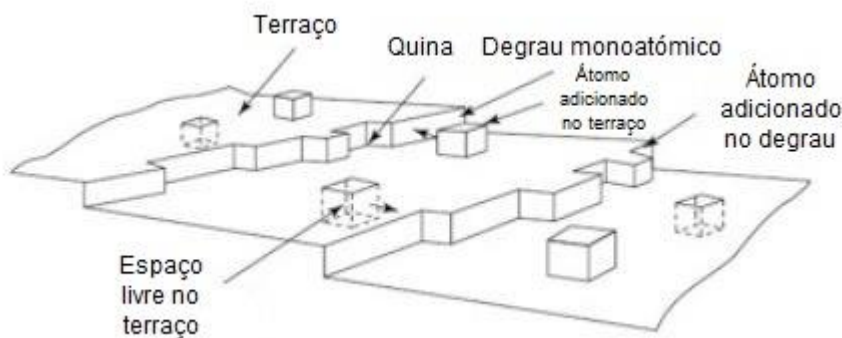
No que diz respeito à actividade dos catalisadores bi-metálicos, observaram que a introdução de um segundo metal promove uma maior actividade nos catalisadores de Pt, de maneira geral (a adição de U provoca inibição de actividade). Essa actividade aumenta na gama de temperaturas de 225 a 350° C, pela ordem  $\text{PtRh} > \text{PtIr} > \text{PtRe} > \text{Pt} > \text{PtU}$ . Mais uma vez o catalisador com Rh (neste caso, PtRh) demonstrou uma diminuição na actividade a partir de uma temperatura mais elevada, neste caso a partir de 350° C[1].

Acerca da adição de Cl e F aos catalisadores de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  e PtRe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante a preparação, os autores chegaram à conclusão de que estes promovem a desidrogenação do ciclohexano se forem adicionados na quantidade ideal, justificando-o com a melhoria do *spillover* de hidrogénio e da dispersão metálica na superfície do catalisador, talvez pela formação de  $\text{PtOxCly}$ . Os testes foram feitos, como dito anteriormente, com 1, 3 e 6% (p/p) de cada um dos dois elementos. Para

ambos, o valor óptimo a adicionar para promover a reacção foi de 3%. A partir deste valor, realizaram os testes de adição dos halogéneos mencionados nos catalisadores mono e bi-metálicos preparados. Os catalisadores que não revelaram uma melhoria na actividade e conversão com esta adição foram o mono-metálico Ir(F) e os bi-metálicos PtIr(Cl), PtRh(Cl) e PtRh(F)[1].

Blakely, D. & Somorjai, G.[5] apresentaram resultados das reacções de desidrogenação e hidrogenólise do ciclohexano e ciclohexeno, sobre superfícies de mono-cristais de platina com diferentes índices de Miller e, por isso, com diferentes orientações estruturais. Estes realizaram os seus testes a pressão muito reduzida ( $1,32 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$ ), num intervalo de temperaturas de 27 a 450° C e na presença de hidrogénio em excesso, variando a razão  $\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_{12}$  para aferir sobre a dependência da velocidade da reacção. A escolha destas reacções para a identificação das superfícies activas de um catalisador deu-se, defendem, devido às suas diferenças termodinâmicas, como também foi citado por Paál, Z. & Tétényi, P.[21], e à sua actividade, nomeadamente para as quebras de diferentes ligações (C-H, H-H e C-C)[5].

Segundo os autores, os fenómenos estruturais do catalisador que poderão influenciar nas reacções estudadas são dois: a presença de degraus atômicos ou de quinas, e uma camada de carbono sobre o catalisador (Fig. 5). Os autores verificaram que as reacções poderiam ser insensíveis a qualquer um dos fenómenos estruturais, ou seja, não depender nem da presença de deformações na superfície do catalisador nem de uma camada de carbono organizada; sensíveis apenas a um dos fenómenos; ou então aos dois de uma só vez[5].



*Figura 5 – Deformações na superfície de um catalisador [19] (adaptado)*

Para além desta observação, os autores também defenderam que a reacção de desidrogenação ocorre em dois passos distintos, tal como Paál, Z. & Tétényi, P.[21]. No primeiro passo, caracterizado por ser o passo lento e insensível à estrutura, ocorre a desidrogenação do ciclohexano para ciclohexeno. O segundo passo é então a desidrogenação do ciclohexeno para benzeno, caracterizado pelos autores como um passo rápido e sensível à estrutura, mais propriamente à presença de degraus atômicos e a uma camada de carbono ordenada na superfície catalítica[5] (Fig. 6).

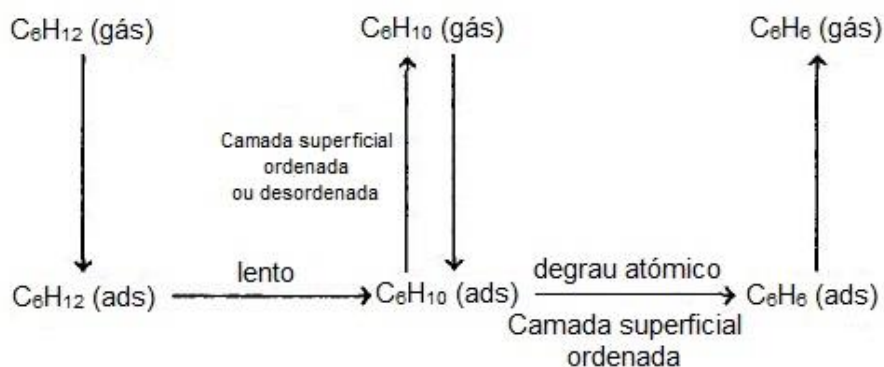


Figura 6 – Mecanismo da desidrogenação do ciclohexano segundo Blakely, D. & Somorjai, G. [5] (adaptado)

Apesar desta sensibilidade estrutural, praticamente todos os catalisadores utilizados para a desidrogenação do ciclohexano possuem uma boa dispersão atômica e, por isso, possuem os chamados degraus atômicos. Por esta razão, a reacção em questão é tipicamente descrita como insensível à estrutura[15].

Em seguida, apresentam-se os resultados da pesquisa de Herz *et al.*[16], que estudaram igualmente a sensibilidade estrutural de mono-cristais de platina nas reacções de desidrogenação e hidrogenólise, mas apenas do ciclohexano.

Neste estudo, utilizaram-se pressões entre 0,15 e 1 atm e temperaturas entre 260 e 300° C, nos ensaios em quatro superfícies de platina com diferentes propriedades: uma lisa, (1 1 1), uma com degraus atômicos, (5 5 7), e duas com quinas, (25 10 7) e (10 8 7). Estas superfícies foram caracterizadas antes e depois dos ensaios reaccionais, através de duas técnicas distintas: LEED (*Low-Energy Electron Diffraction*) e AES (*Auger Electron Spectroscopy*)[16].

Foi observado que, a pressões mais baixas, a velocidade inicial de produção do benzeno é dependente da estrutura que a superfície catalítica apresenta, sendo a estrutura com índice de Miller (10 8 7) três vezes mais activa que a (1 1 1) (Fig. 7). Por sua vez, a energia de activação aparente é cerca de cinco vezes superior em condições de pressão mais elevada do que em condições de pressão reduzida, tal como observado por Paál, Z. & Tétényi, P.[21], indicando a possibilidade de um mecanismo reaccional distinto. Estes autores observaram ainda que a desactivação do catalisador se dá mais rapidamente a baixas pressões do que nas pressões mais altas, considerando que não há inibição de formação de produto. Assim, defendem que a sensibilidade estrutural diferente nos dois extremos de pressão utilizados poderá dever-se à diferença na concentração de espécies de carbono adsorvidas nas duas situações, algo relatado também por Blakely, D. & Somorjai, G.[5], referem ainda que o passo limitante a baixas pressões poderá ser insensível à estrutura e, a altas pressões, sensível à estrutura, baseando-se nas energias de activação para ambos os casos[16].

Outra conclusão retirada deste estudo defende que a velocidade da reacção em monocristais de platina é muito mais alta do que sobre catalisadores de platina suportados. As possíveis explicações, referem os autores, é que poderá dever-se aos métodos utilizados na determinação



da superfície activa dos dois tipos de catalisadores, à sujidade ou ausência dela nas suas superfícies ou até mesmo à cobertura por espécies de carbono, que poderão diferir entre os catalisadores citados[16].

Mais uma vez, este estudo fala da possibilidade da sensibilidade estrutural na desidrogenação do ciclohexano sobre catalisadores de mono-cristais de platina, ao contrário do já observado em catalisadores suportados. Porém, nenhum resultado conclusivo das razões para tal comportamento foi apresentado[16].

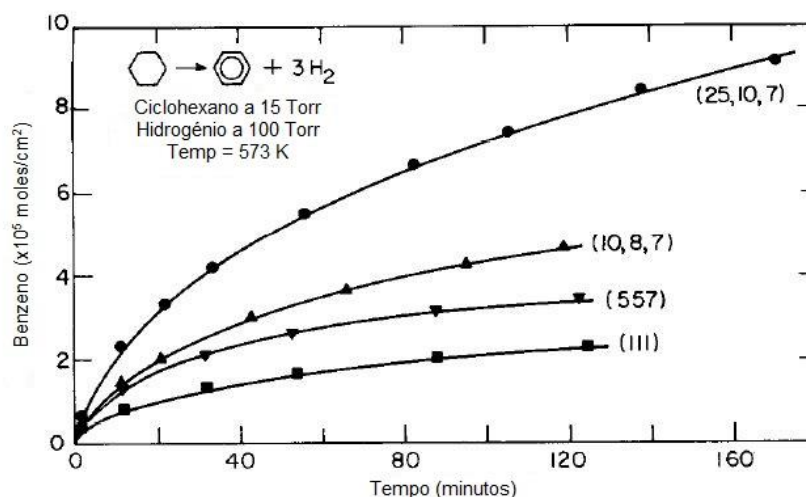


Figura 7 – Produção de benzeno sobre os vários mono-cristais de Pt [16] (adaptado)

Os autores defendem que a inibição do catalisador se poderá dar através da deposição de benzeno na superfície catalítica, resultante da reacção de desidrogenação. Esta inibição, dizem, será tanto menor quanto maior for a densidade de degraus atómicos na superfície do catalisador, pois o benzeno é preferencialmente adsorvido nos terraços (*terraces*) da mesma. Para além disso, o aumento da selectividade para a formação de ciclohexeno poderá dever-se à presença de camadas de carbono depositadas na superfície catalítica, uma vez que a ligação do benzeno enfraquece na presença destas, sendo assim facilitada a sua dessorção[16].

O estudo elaborado por *Pansoy et al.*[22] focou-se na observação dos efeitos provocados pela co-adsorção de hidrogénio/deutério com o ciclohexano, numa superfície de Pt (1 1 1), com o objectivo de melhor explicar a produção de um outro intermediário da reacção de desidrogenação do ciclohexano, o ciclohexilo, já relatado num estudo anterior, de *Tjandra, S. & Zaera, F.*[18], o qual será abordado mais à frente.

Através das técnicas de LITD-FTMS, AES e TDS (*Thermal Desorption Spectroscopy*), os autores puderam concluir que o ciclohexilo é a primeira espécie intermediária a ser formada na reacção de desidrogenação do ciclohexano sobre Pt(1 1 1) e que esta é estável na superfície catalítica até à temperatura de -68° C. Para além disso, a co-adsorção de deutério com ciclohexano demonstrou uma contribuição para diminuir a temperatura a que se dá a dessorção molecular na superfície catalítica. Como consequência, observou-se uma redução da energia de activação na presença desta espécie em cerca de 20%[22].



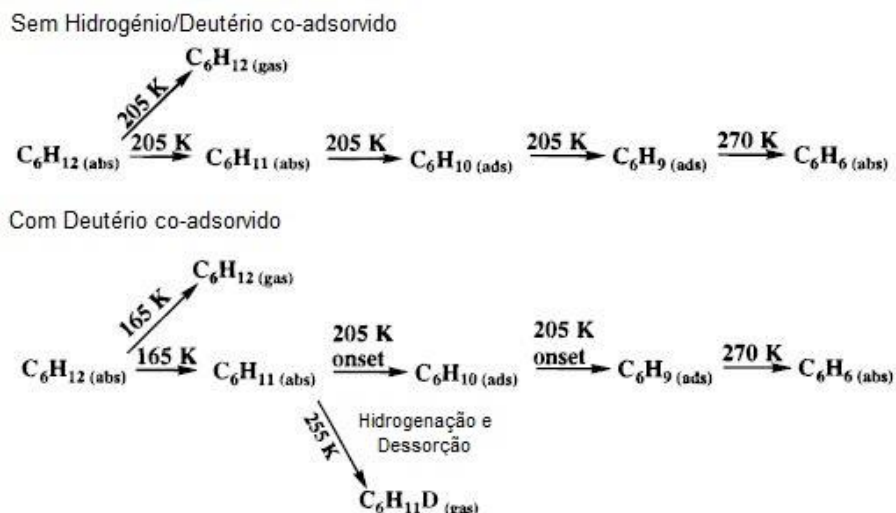


Figura 8 – Esquema reaccional da desidrogenação do ciclohexano, com e sem a presença de hidrogénio/deutério co-adsorvido[22] (adaptado)

Baseando-se nas observações de outros pesquisadores e nos resultados obtidos, foi ainda possível aos autores a construção de um mecanismo (Fig. 8) que demonstra todos os passos em que ocorre a desidrogenação do ciclohexano sobre a superfície da Pt(1 1 1), com e sem hidrogénio/deutério co-adsorvido.

O estudo de Passos, F.B. et al.[23] focou-se nos efeitos da adição de 0,1 wt% de Li a catalisadores de Pt, suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na reacção de desidrogenação do ciclohexano. A adição do segundo metal foi realizada de maneira a reduzir as propriedades do catalisador original para reacções de isomerização, uma vez que o Li poderá reduzir a acidez do suporte, a alumina. Os catalisadores foram preparados por impregnação seca, submetidos a uma etapa de secagem a  $120^\circ\text{C}$  e calcinados ao ar a  $500^\circ\text{C}$ , por 2 horas. A adição dos metais ao suporte foi realizada de três maneiras distintas: Li antes da Pt; Li e Pt adicionados em simultâneo; e Pt antes do Li.[23].

Os pesquisadores observaram que, qualquer que fosse o catalisador de entre os três preparados, a energia de activação e a TOF se mantiveram aproximadamente constantes nos ensaios catalíticos efectuados, o que corrobora com o conceito de que a reacção estudada é insensível à estrutura catalítica. Para além disso, puderam concluir que o aumento da quantidade de Li no catalisador leva a que os átomos de Pt fiquem menos disponíveis, uma vez que observaram um decaimento na actividade catalítica com o aumento da razão Li/Pt[23].

De modo a aferir sobre o porquê da indisponibilidade dos átomos de Pt, os autores prepararam um catalisador adicionando primeiro o Li ao suporte e realizando uma pré-calcinação a uma temperatura de  $650^\circ\text{C}$ , superior à utilizada anteriormente. Desta forma, conseguiram observar actividades catalíticas e áreas metálicas duas vezes superiores às observadas nos catalisadores preparados no início. A explicação dada para o efeito foi a possível destruição das espécies de nitrato residuais presentes na solução utilizada para preparar o catalisador durante a pré-calcinação. As espécies que poderão estar presentes depois desta etapa serão facilmente

reduzidas antes da reacção, a 225-275° C, na presença de Pt. No entanto, esta eliminação poderá provocar um decaimento na área metálica disponível e deverá ter-se em conta este efeito na preparação de catalisadores com precursores contendo nitratos[23].

Desta forma, a principal conclusão a que chegaram foi que o Li, por si só, parece não afectar o desempenho dos catalisadores para esta reacção. Porém, as espécies residuais de nitrato, provenientes da utilização de nitrato de Li na preparação, afectam a actividade catalítica e a área metálica obtida nos catalisadores[23].

Por sua vez, no trabalho desenvolvido por *Tjandra, S. & Zaera, F.*[18] realizaram-se estudos de TPD (Dessorção a Temperatura Programada) em hidrocarbonetos cíclicos, entre os quais o ciclohexano, e em vários hidrocarbonetos halogenados. O foco foram as reacções de desidrogenação e hidrogenólise sobre a superfície catalítica do Ni(1 0 0). As reacções foram realizadas em condições de vácuo ultra-alto, implicando pressões reduzidas na ordem dos  $1,32 \cdot 10^{-12}$  atm, e a temperaturas baixas[18].

Foi observado que o ciclohexano adsorve molecularmente na superfície do catalisador utilizado e que a dessorção da multicamada e da monocamada ocorrem, respectivamente, a -133° C e -93° C. Já nos compostos halogenados, referem que a activação térmica do iodo-ciclohexano leva à formação de ciclohexano, ciclohexeno e benzeno, e explicam estas formações pela existência da espécie ciclohexilo como intermediário na conversão do ciclohexano para ciclohexeno[18].

Os autores revelaram algumas dificuldades em classificar os resultados obtidos, em parte pela rapidez e temperaturas reduzidas das diferentes reacções estudadas, mas também pela complexidade do próprio sistema reaccional. No entanto, foi possível aos investigadores retirarem algumas conclusões importantes. Observaram que pelo menos um dos compostos halogenados reage mais rapidamente na superfície do Ni (1 0 0) do que o ciclohexano, em parte porque a activação deste último nesta superfície é dificultada pela rápida dessorção. No entanto, a partir do momento em que a primeira ligação C-H do ciclohexano é quebrada, este reage facilmente seguindo uma sequência de passos de desidrogenação[18].

O esquema seguinte foi elaborado após as observações das experiências de TPD efectuadas pelos autores, demonstrando as várias possibilidades de adsorção dos vários compostos estudados nas reacções de desidrogenação do ciclohexano (Fig. 9):

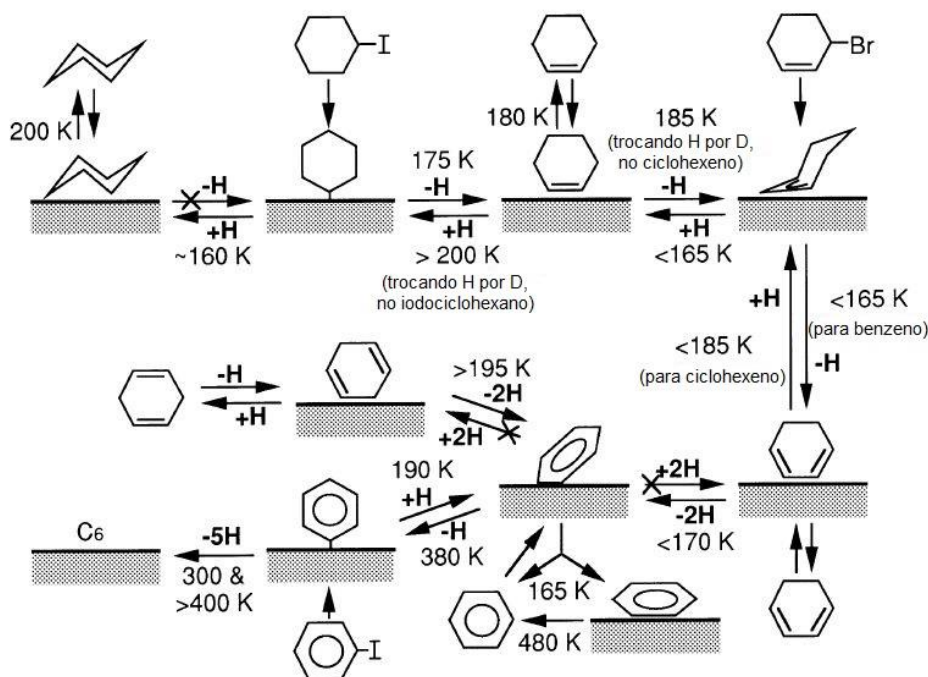


Figura 9 – Esquema das diferentes adsorções dos compostos estudados por Tjandra, S. & Zaera, F.[18] (adaptado)

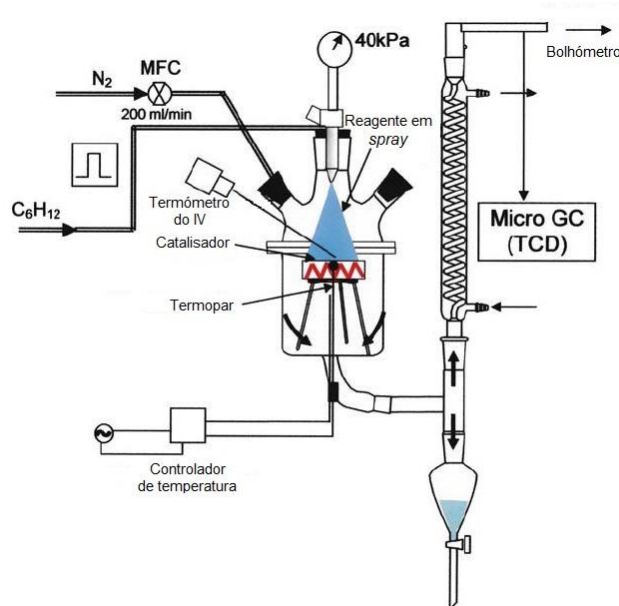
O estudo de *Coughlan, B. & Keane, M.*[17] incidiu sobre a desidrogenação do ciclohexano e do metilciclohexano, sobre catalisadores de níquel suportados em zeólitos Y, variando o teor do metal, Ni, e do co-catião metálico do zeólito ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  e  $\text{Cs}^+$ ).

Segundo os resultados obtidos, a reacção de desidrogenação do ciclohexano para a produção de benzeno apresentou baixas conversões, que aumentaram gradualmente com o aumento da temperatura, no intervalo de 200 a 325° C. Os perfis de actividade catalítica de todos os catalisadores testados foram similares. No entanto, os autores observaram que a velocidade de desactivação para esta reacção foi proporcional à acidez do zeólito (maior % de Ni equivale a maior acidez, o que equivale a uma maior velocidade de desactivação). Para além disso, observaram também que a actividade da desidrogenação do ciclohexano foi bastante influenciada pela basicidade do co-catião metálico utilizado[17].

Embora o benzeno tenha sido o principal produto, *Coughlan, B. & Keane, M.* obtiveram também metilciclopentano como produto da desidrogenação do ciclohexano. Observaram ainda que a sua percentagem de formação aumentou quando o conteúdo de Ni no catalisador era maior, ou seja, quanto maior era a acidez. Assim, concluíram que ambas as reacções estudadas se davam em passos de desidrogenação consecutivos e que, embora os zeólitos de Ni sirvam para promover as reacções de desidrogenação, a actividade catalítica do componente metálico depende da acidez do suporte[17].

*Biniwale et al.*[3] focaram-se no estudo desta reacção sobre um catalisador de níquel 20%(p/p) suportado em carvão activado, utilizando um reactor com injeções a pulso, tal como descrito por *Ali et al.*[1], e estudaram ainda a influência no aumento da actividade catalítica através da adição de platina 0,5%(p/p). Como comparação, o estudo foi igualmente levado a cabo sobre um

catalisador mono-metálico de Pt 0,5%(p/p). O grande objectivo do grupo foi estudar novas aplicações para armazenar e fornecer hidrogénio através desta reacção[3]. Na figura 10 apresenta-se o processo experimental utilizado:



*Figura 10 – Esquema da montagem experimental utilizada por Biniwale et al.[3] (adaptado)*

Foi observado que, mesmo sem introduzir  $H_2$  como reagente, a desidrogenação do ciclohexano ocorreu sobre os catalisadores de Ni e Ni-Pt. É possível que tenha também ocorrido hidrogenólise, uma vez que entre os produtos formados se encontrava metano. No entanto, a quantidade formada foi irrisória, uma vez que a selectividade para a reacção de desidrogenação foi estimada entre 98,8% e 99,2% sobre o catalisador monometálico de Ni[3].

No catalisador de Ni-Pt observou-se uma maior formação de  $H_2$  em relação à observada sobre o catalisador monometálico de Ni (1,5 vezes superior) e também à observada sobre o catalisador monometálico de Pt (60 vezes superior). Para além disso, verificou-se um aumento na velocidade da reacção de desidrogenação e na selectividade para esta reacção, até 99,7%, sobre o catalisador bi-metálico[3].

Segundo os autores, a melhor performance observada sobre o catalisador Ni-Pt, face ao catalisador monometálico de Ni, deve-se a uma formação mais facilitada de  $H_2$  e consequente dessorção, provocada pelo efeito de *spillover* revertido na presença de uma pequena quantidade de Pt(1 1 1), que também é responsável por manter o Ni reduzido. Para além disso, a junção dos dois metais aparenta tornar mais fácil a dissociação das ligações C-H do hidrocarboneto. Desta forma, os autores defendem que poderão ter chegado a um resultado que minimiza a utilização de grandes quantidades de metais nobres, como a Pt, para a reacção de desidrogenação do ciclohexano, sendo uma mais valia do ponto de vista económico[3].

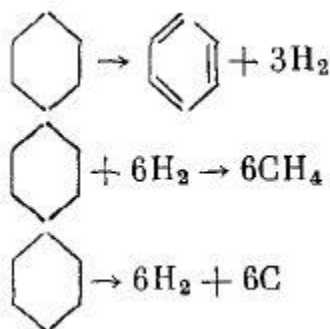
## 2.4. A Reacção de Hidrogenólise do Ciclohexano

A hidrogenólise é caracterizada como uma reacção em que se dá a quebra de ligações C-C[24]. Como tal, o estudo desta reacção revela também bastante interesse a nível industrial[4,25]. O melhor exemplo disso é o aumento do nível de cetano de um *diesel*, na medida em que estas rupturas em compostos cíclicos permitem a formação de compostos acíclicos[4].

A desidrogenação e a hidrogenólise do ciclohexano são duas reacções que normalmente se dão no mesmo espaço, paralelamente. Dependendo das condições de trabalho (temperatura, pressão, catalisador utilizado, etc), a selectividade para uma outra reacção irá variar. No entanto, por se acreditar que a hidrogenólise é uma reacção sensível à estrutura, a selectividade depende das características estruturais do catalisador[5].

### Pesquisas e estudos da hidrogenólise do ciclohexano sobre diferentes catalisadores e por diferentes métodos e técnicas

Goneim *et al.*[15] estudaram as reacções de desidrogenação e hidrogenólise do ciclohexano, sob um catalisador de Ru/Si com percentagem metálica de 5%, entre 250 e 350° C. Para isso, consideraram três reacções distintas, de acordo com os produtos que obtiveram (Fig. 11):



*Figura 11 – As três reacções observadas por Goneim et al.[15]*

Estudaram a dependência da velocidade da reacção de hidrogenólise em função das concentrações do ciclohexano e de hidrogénio. Os autores verificaram que a adição de hidrogénio faz com que a velocidade da hidrogenólise aumente. Porém, entre 300 e 330° C, o comportamento parece desviar-se do esperado[15].

Calcularam as energias de activação para as duas reacções, chegando à conclusão de que esta é sempre superior para a hidrogenólise do ciclohexano em detrimento da desidrogenação do mesmo composto, dentro do intervalo de temperatura estudado[15]:

- Entre 250 e 300° C é cerca de 30% superior
- Entre 330 e 350° C é cerca de 60% superior

Através de testes a temperatura e pressão constantes, chegaram a uma equação que representa a velocidade da reacção de hidrogenólise do ciclohexano em função das pressões parciais do hidrocarboneto e do hidrogénio[15] (Eq. 2):

$$v = k \cdot P_{C_6H_{12}}^{0,675} \cdot P_{H_2}^{0,955}$$

*Equação 2 – Velocidade da hidrogenólise do ciclohexano em função das pressões parciais*[15]

O estudo de *Herz et al.*[16] focou-se numa pesquisa sobre a sensibilidade estrutural do ciclohexano nas reacções de desidrogenação e hidrogenólise, catalisadas por cristais de platina, à pressão atmosférica e a temperaturas entre 230 e 300° C. Foram estudadas quatro diferentes superfícies de platina através de LEED e AES (análise da estrutura e composição, respectivamente), com os seguintes índices de Miller: (1 1 1), (5 5 7), (10 8 7) e (25 10 7). Estas superfícies foram escolhidas devido às suas características estruturais distintas, sendo que a (5 5 7) possui uma densidade de degraus elevada e as duas últimas uma densidade de quinas maior que as restantes[16].

Relativamente à reacção de hidrogenólise, os autores observaram a formação de n-hexano e outros compostos com menos de seis átomos de carbono. Estes últimos foram englobados e considerados como um só produto da reacção, à parte do n-hexano, devido às diferentes energias de activação e dependência da pressão de hidrogénio. A hidrogenólise apresentou uma energia de activação cerca de duas vezes superior à desidrogenação do ciclohexano nas superfícies (1 1 1) e (10 8 7)[16].

No que diz respeito à desactivação dos catalisadores, estes observaram que as velocidades da hidrogenólise não diminuem tão rápido quanto as da desidrogenação e que não se devem à inibição dos produtos da reacção. Para além disso, esta reacção apresenta um índice de irreversibilidade alto. Desta forma, a diminuição da velocidade da hidrogenólise é tomada como um efeito da desactivação irreversível da superfície catalítica que se dá ao longo do tempo. De acordo com a estrutura das diferentes superfícies de Pt estudadas, os autores classificaram ainda a força de inibição de cada uma delas, concluindo que a desactivação irreversível das mesmas não depende da estrutura. Esta dependência é antes atribuída à temperatura de reacção e à pressão de hidrogénio, sendo que aumenta com a temperatura e com a diminuição da pressão[16].

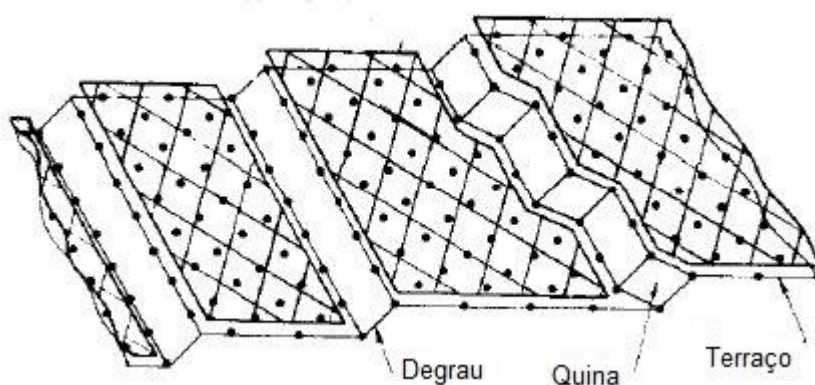
Por fim, no caso da hidrogenólise, os pesquisadores compararam os resultados obtidos com estudos em catalisadores com metais dispersos, ainda que com diferentes metais (no caso, Ru). A conclusão é de que, em ambos os casos, se verifica a dependência da estrutura para que a reacção se dê e que, quanto maior for a área activa catalítica, maior será a velocidade de reacção[16].

*Blakely, D. & Somorjai, G.*[5] dedicaram-se também ao estudo do sistema reaccional desidrogenação/hidrogenólise do ciclohexano, mas a pressões na ordem dos  $1,32 \cdot 10^{-8}$  atm e entre 27 e 450° C, sob superfícies de platina e na presença de hidrogénio em excesso.

Os autores explicam a razão desta escolha em prol de outras reacções para o estudo das actividades das superfícies catalíticas. Uma das principais razões é a fácil distinção por espectroscopia de massa de produtos das duas reacções, benzeno (desidrogenação) e n-hexano (hidrogenólise), do reagente, ciclohexano[5].



A 150° C, os investigadores observaram a dependência das velocidades das duas reacções conforme a densidade de degraus atômicos e quinas na superfície catalítica, observando a dependência em simultâneo destes dois factores apenas na reacção de hidrogenólise. A densidade de quinas parece ser mais relevante que a densidade de degraus atômicos para o aumento da velocidade da hidrogenólise. No entanto, com este aumento os produtos formados são os mesmos e as suas quantidades similares. A explicação dada é que estes sítios, as quinas, são conhecidos por serem os responsáveis pela quebra de ligações C-C, enquanto que os degraus atômicos o são pela quebra de ligações C-H e H-H (Fig. 12). A partir desta conclusão, torna-se possível a manipulação de superfícies catalíticas de acordo com a especificidade da reacção[5].



*Figura 12 – Superfície da platina, evidenciando as várias características estruturais [5] (adaptado)*

Por outro lado, consideraram o ciclohexeno como um intermediário na desidrogenação do ciclohexano para benzeno, referindo a possibilidade de ser igualmente um intermediário na reacção de hidrogenólise, algo já exposto num estudo mais antigo de *Pines et al.*[26], a ser abordado mais à frente. Evidencia-se assim, mais uma vez, a dependência estrutural para a reacção de hidrogenólise do ciclohexano e, no caso da desidrogenação, a sua insensibilidade à superfície catalítica[5].

Observaram ainda que a velocidade da hidrogenólise diminui linearmente com o aumento da temperatura, ao contrário do que acontece para a reacção de desidrogenação[5].

O estudo de *Locatelli et al.*[4] da hidrogenólise de três hidrocarbonetos (ciclohexano, n-hexano e etano) veio contribuir em muito para um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos na quebra das ligações C-C sob superfícies metálicas. As reacções foram realizadas à pressão atmosférica, entre as temperaturas de 200 e 260° C e com excesso de hidrogénio (razão de  $H_2/C_6H_{12} > 40$ ), condições estas escolhidas para estudar o favorecimento da hidrogenólise em detrimento da desidrogenação[4].

Estes definiram dois tipos distintos de nomenclatura para a reacção: a simples abertura do anel, por quebra de apenas uma ligação C-C, a que chamaram simplesmente “hidrogenólise”, e a quebra de várias ligações C-C, que designaram por “hidrogenólise profunda” (serão utilizados

estes termos para diferenciar os dois tipos de reacção na descrição deste artigo). Para o estudo escolheram um catalisador de irídio, suportado em sílica, de modo a chegarem a resultados práticos passíveis de utilização em processos industriais. Para se obterem números de cetano mais altos no *diesel*, é importante que o catalisador seja mais selectivo para a hidrogenólise do que para a hidrogenólise profunda, característica que o catalisador metálico escolhido possui[4]. Os pesquisadores obtiveram como produtos dos testes catalíticos realizados com ciclohexano o benzeno, o n-hexano e outros alcanos com menor número de átomos de carbono. Verificaram também que, no intervalo de temperaturas estudado, a conversão aumenta com a temperatura, sendo dez vezes maior a 260° C que a 200° C. No entanto, este aumento de temperatura também influencia a selectividade, que aumenta para a formação de benzeno, diminui para a formação de n-hexano e se mantém praticamente inalterável para os restantes hidrocarbonetos produzidos (Fig. 13). Assim, chegaram à conclusão de que a formação de benzeno poderia ser praticamente restringida a 200° C e com uma razão elevada de  $H_2/C_6H_{12}$ , superior a 50. A selectividade para o n-hexano é de cerca de 50% pelo facto de se formar  $H_2$  durante a desidrogenação[4].

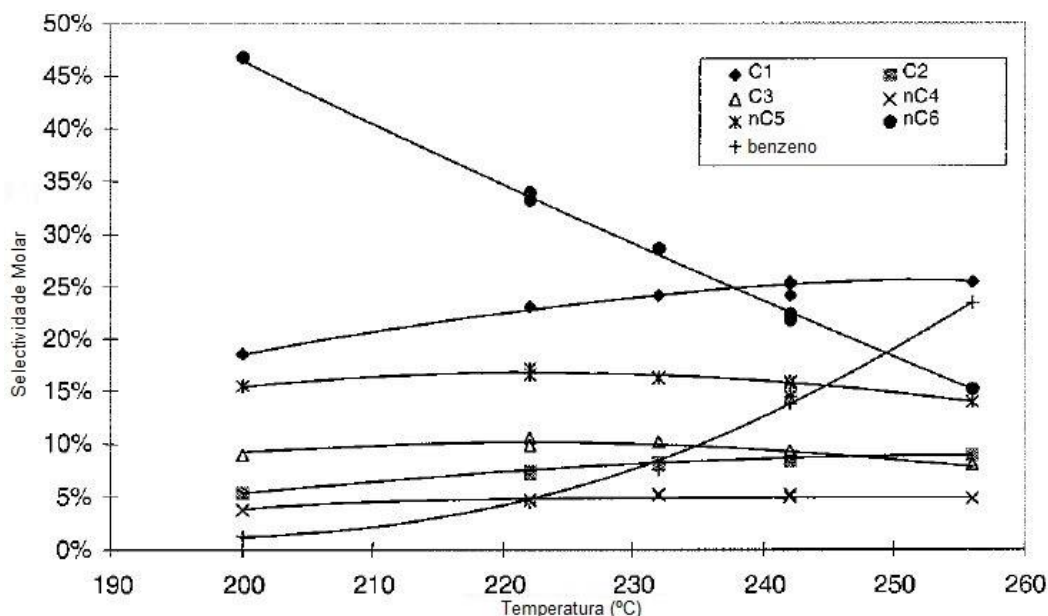


Figura 13 – Influência da temperatura na selectividade molar dos produtos dos testes catalíticos [4] (adaptado)

Com as condições óptimas para o estudo da reacção de hidrogenólise do ciclohexano, descritas acima, os autores obtiveram a distribuição de produtos seguinte: n-hexano ( $\approx 50\%$ ), metano (15%), n-pentano (13%), propano (11%), etano (5%) e n-butano (5%). Assim, observaram que o único produto que provém apenas de hidrogenólise é o n-hexano, sendo que todos os outros requerem mais do que uma ruptura C-C (hidrogenólise profunda) para se formarem. Ao considerarem a hipótese de só se formarem produtos a partir de uma ou duas quebras de ligação C-C, consideraram a co-formação de etano e n-butano, assim como a de metano e pentano, que apresentam selectividades semelhantes (Fig. 13), apesar da formação de propano evidenciar a existência de um mecanismo de quebra de três ligações C-C. Assim, os autores assumiram através destas hipóteses que a hidrogenólise não ocorre por ordem de tamanho das moléculas,



ou seja, não ocorre das moléculas com a cadeia mais longa para as de cadeia mais curta (C6 para C5, de C5 para C4 e assim sucessivamente)[4].

A partir destas observações e dos estudos da reacção de hidrogenólise nos compostos de n-hexano e etano, elaboraram um possível mecanismo da hidrogenólise do ciclohexano para a formação dos produtos obtidos:

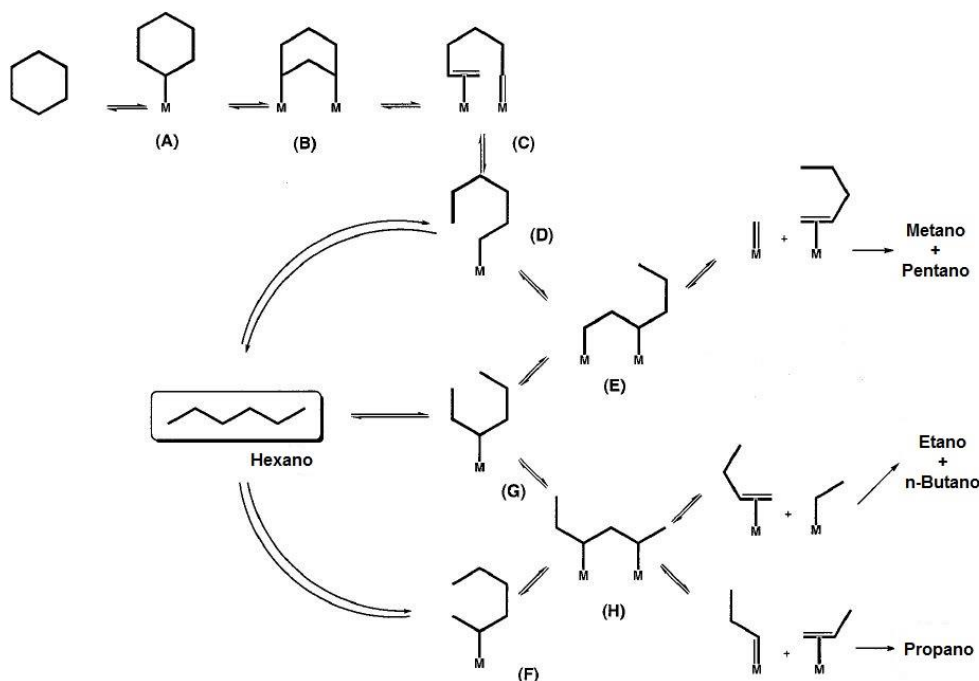


Figura 14 – Mecanismo reaccional da hidrogenólise do ciclohexano proposto por Locatelli et al. [4] (adaptado)

O mecanismo é explicado começando com a formação de A, o intermediário ciclohexilometal (já observado por *Tjandra, S. & Zaera, F.*[18] e *Pansoy et al.*[22]), originando o intermediário B, o dimetalciclopentano, sendo que em ambos os passos se dá a activação de duas ligações C-H do ciclohexano distintas. Após estes dois passos, dá-se uma transferência de electrões entre as ligações para se obter um composto acíclico C, o hidrocarbilo. O último passo antes da formação do n-hexano e restantes produtos envolve a hidrogenação da dupla C-C e hidrogenólise da dupla C-M, formando-se o n-hexilometal (D). A partir deste intermediário há dois caminhos alternativos: a formação de n-hexano, através de uma eliminação reductiva que elimina o átomo metálico, ou uma segunda quebra de ligação C-C, activando uma ligação C-H e originando outro intermediário com dois átomos metálicos (E). Os alcanos com menos que seis carbonos são formados a partir deste ou de outro intermediário metálico acíclico (H), que por sua vez se pode formar de várias formas, como evidencia a figura 14. Tendo em conta a selectividade para a formação de pentano e metano, sabe-se que a formação destes compostos é favorecida ao invés da formação de G e, posteriormente, H. Apenas a partir do intermediário H se poderão formar os produtos com menores percentagens de formação verificadas. Ambos os caminhos envolvem uma transferência de electrões entre ligações com o metal, levando à formação, por um lado, de etano e n-butano, e por outro, de propano. A reversibilidade entre a formação de n-hexano e os compostos D, G e F seria impossível sem os resultados obtidos pelo estudo das reacções de hidrogenólise do n-hexano e etano[4].

Numa pesquisa importante elaborada por Shi, H. Et al.[27], o objectivo foi estudar os sítios activos para a reacção de hidrogenólise do ciclohexano, sobre um catalisador de irídio suportado em alumina, assim como dos intermediários dessa mesma reacção. Uma das possibilidades do estudo passava por maximizar a quebra de ligações C-C, de modo a provocar o aumento do número de cetano, pelo aumento da dispersão metálica. Esta transformação era forçada através da manipulação do catalisador usando vários métodos de preparação e diferentes propriedades do suporte.

Os autores prepararam três catalisadores distintos, sendo que dois deles foram de Ir suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como já tinha sido citado, e um outro de Ir suportado em  $\text{SiO}_2$ , preparado por impregnação seca. Os dois catalisadores suportados em alumina derivaram de precursores diferentes, sendo que um deles possuía Cl na sua composição e o outro não, e foram também preparados por impregnação seca. Foram depois submetidos a uma etapa de secagem a  $120^\circ\text{C}$ , que durou uma noite, e posteriormente reduzidos a  $450^\circ\text{C}$  por 5 horas[27].

Depois destas etapas, os dois catalisadores com a alumina como suporte, foram submetidos a pré-tratamentos similares mas a temperaturas distintas, de modo a que fosse possível aferir sobre a influência da temperatura nos resultados de dispersão, obtidos por quimissorção de  $\text{H}_2$ , e também nos resultados dos ensaios catalíticos efectuados. A análise de quimissorção de  $\text{H}_2$  foi conduzida a  $35^\circ\text{C}$ , numa gama de pressões entre 0,5 e 13,2 kPa. Os testes catalíticos foram realizados num reactor tubular de leito fixo, de aço inoxidável. Numa etapa que antecedeu a reacção realizada entre as temperaturas de  $230$  e  $290^\circ\text{C}$ , os catalisadores foram reduzidos a  $350^\circ\text{C}$ , durante 2 horas.

A partir da caracterização dos catalisadores, os autores observaram que à temperatura de calcinação mais elevada se obtêm os catalisadores com menos dispersão do metal (os círculos negros representam os catalisadores preparados a partir de um precursor sem Cl e os quadrados brancos os preparados a partir de um precursor com Cl) (Fig. 15):

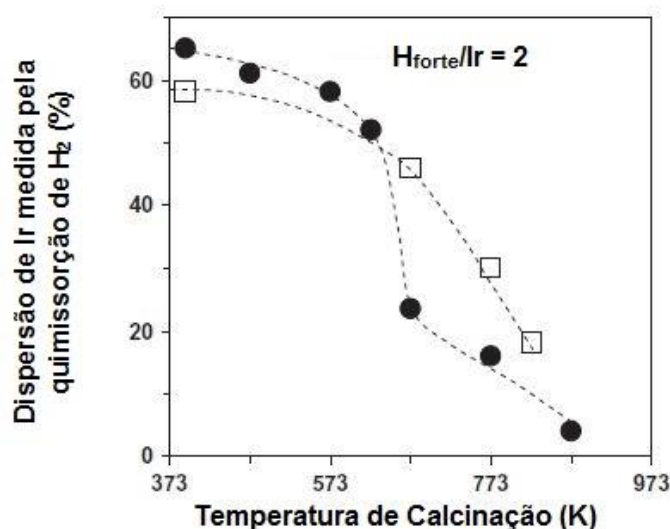


Figura 15 – Diferenças nas dispersões dos catalisadores de acordo com a temperatura de calcinação[27] (adaptado)

Através dos resultados obtidos, os pesquisadores consideraram a hipótese do Cl ser responsável por uma re-dispersão do Ir, devido a uma atmosfera com poder oxidativo. Pela observação dos resultados dos testes catalíticos, detectaram três tipos de reacções: desidrogenação, hidrogenólise e isomerização, todas elas dependentes da pressão de  $H_2$  e da temperatura, assim como da dispersão de Ir[27].

Analisando os produtos obtidos, os autores conseguiram prever que mais de 95% da selectividade foi para produtos de reacções de abertura de anel e fragmentação do ciclohexano, sendo as constantes de equilíbrio observadas suficientemente elevadas para concluir que as reacções de hidrogenólise que se dão são irreversíveis. Acrescentar, o n-hexano formado foi mais que 98% de todos os produtos observados e, assim, praticamente o único produto proveniente das reacções de abertura de anel, ou hidrogenólise simples. Observaram-se também n-alcanos com um número de carbonos inferior a 6, mas em quantidades muito diminutas[27].

Tendo conseguido identificar os produtos primários e secundários, os autores elaboraram um esquema com os possíveis caminhos para as diferentes reacções observadas. O tamanho da partícula metálica do catalisador, assim como a dispersão, influenciaram as selectividades para a formação dos produtos primários, n-hexano e n-pentano/metano (Fig. 16).

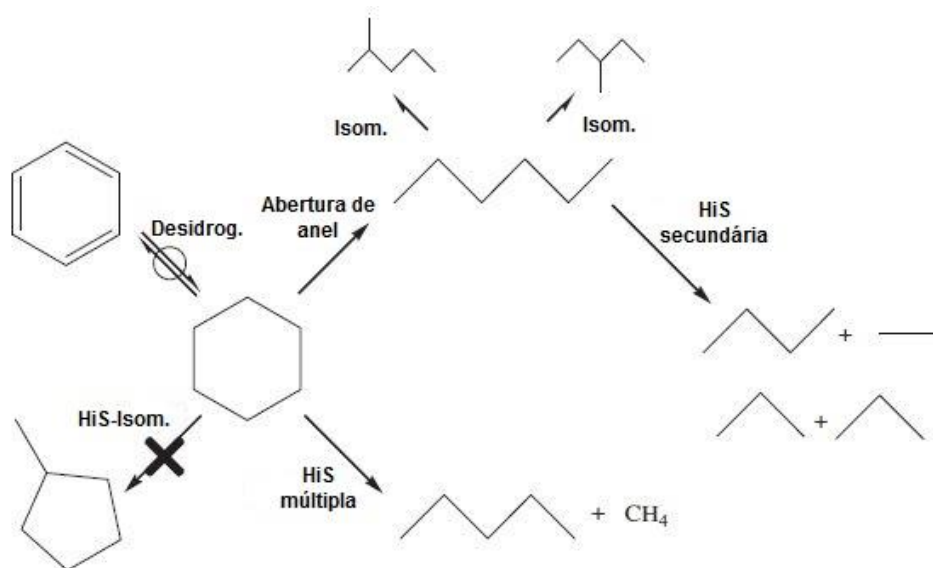


Figura 16 – Esquema reaccional de acordo com Shi, H. Et al.[27] (adaptado)

De notar ainda a influência da pressão de  $H_2$  na formação dos diferentes produtos observados, quer sobre catalisadores com partículas de Ir pequenas, quer sobre catalisadores com partículas de Ir maiores. Observaram que esta dependência é menor para o n-hexano que para os restantes n-alcanos, uma vez que a selectividade para múltiplas quebras de ligações C-C diminuiu com o aumento da pressão de  $H_2$ [27].

Desta forma, acabaram por concluir que a diminuição do TOF que observaram com o aumento da dispersão (=partículas de Ir mais pequenas) deveu-se, principalmente, à diminuição do número de átomos metálicos de coordenação baixa. Para além disso, defendem que a adsorção do ciclohexano é mais favorável nos terraços da estrutura catalítica onde ocorrem as reacções

de hidrogenólise. Os diferentes caminhos que a reacção pode tomar são principalmente afectados pelo tamanho das partículas metálicas e pela pressão de  $H_2$ . As energias de activação são uma consequência da activação endotérmica dos reagentes cíclicos, aumentando com o aumento da pressão de  $H_2$ [27].

*Pines et al.*[26] estudaram as reacções de hidroisomerização e hidrogenólise do ciclohexeno, na presença de hidrogénio, a temperaturas entre 235 e 293° C e pressões entre 1,5 a 45,5atm, sobre vários catalisadores.

Os autores verificaram o efeito da temperatura e da pressão nestas reacções, na presença de um catalisador de Ni/*Kieselguhr*, concluindo que estas exibem maior actividade com o aumento da temperatura e que, por outro lado, a actividade diminui com o aumento da pressão. Na gama de temperaturas e pressões referidas acima, conseguiram observar a formação de ciclohexano como principal produto, proveniente da hidrogenólise do ciclohexeno (73,1 a 99,1 de % molar), assim como outros sub-produtos dessa mesma reacção: o ciclopentano, o n-hexano e o metilciclopentano. Porém, a observação do benzeno como o segundo hidrocarboneto mais produzido, principalmente à pressão atmosférica, indicia a existência da reacção de desidrogenação do ciclohexeno[26].

Estes pesquisadores utilizaram ainda catalisadores de Cu e Ni suportados em  $Al_2O_3$  para estudar as duas reacções, a 290° C e 5,5atm. O catalisador de Ni exibiu uma maior selectividade para a hidrogenólise que o catalisador de Cu[26].

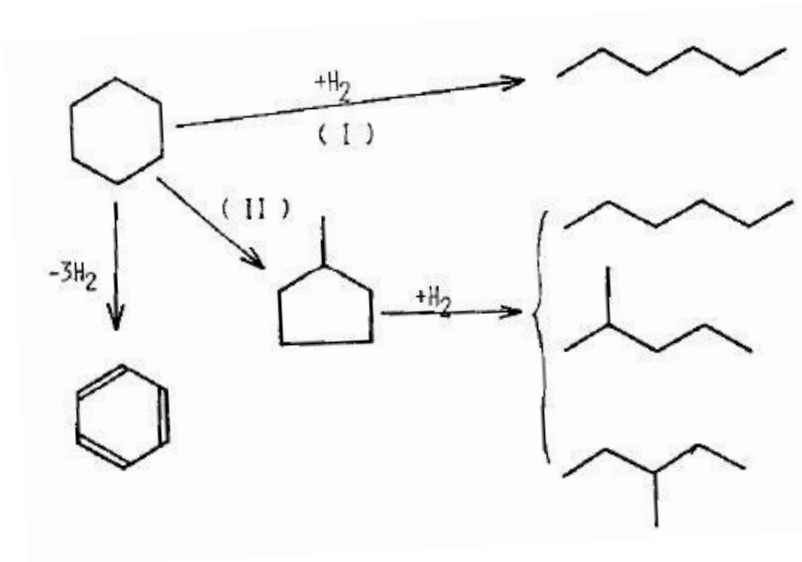
Através dos seus estudos, os autores propuseram um mecanismo iónico como explicação para a isomerização que ocorre durante as reacções de hidrogenação e hidrogenólise do ciclohexeno. A isomerização pode ocorrer na presença de alguma fonte de protões na superfície catalítica (sítios ácidos, por exemplo) ou devido à formação de uma ligação polar entre o ciclohexeno e o catalisador[26].

*Miki et al.*[25] focaram-se no estudo da selectividade das reacções de abertura do anel aromático do ciclohexano e do metilciclopentano, na presença de um catalisador de níquel suportado em alumina, no intervalo de temperaturas de 230 a 320° C. No caso particular do ciclohexano, o estudo surgiu devido à falta de pesquisas sobre o mecanismo real que se observa na abertura do anel desse composto, tendo como objectivo contribuir para um aprofundamento do mecanismo, permitindo o desenvolvimento de processos práticos, como por exemplo o hidrocraqueamento catalítico[25].

À temperatura de 269° C, os autores notaram a abundância de isómeros de hexano nos produtos obtidos, juntamente com compostos com um menor número de carbonos. No entanto, aumentando a temperatura da reacção, observaram que as percentagens de hexanos diminuam e a de metanos aumentava. Desta forma, a hipótese elaborada é de que a abertura do anel se deverá dar a temperaturas mais reduzidas, no primeiro passo reactivo. As ligações dos produtos obtidos serão apenas quebradas após esta primeira ruptura[25].

Os pesquisadores observaram ainda a relação entre a distribuição dos produtos obtidos e a extensão da reacção, a 304° C. A conclusão foi de que os isómeros de hexano (n-hexano, 2-metilpentano e 3-metilpentano) mantêm a mesma composição constante, independentemente da extensão da hidrogenólise[25].

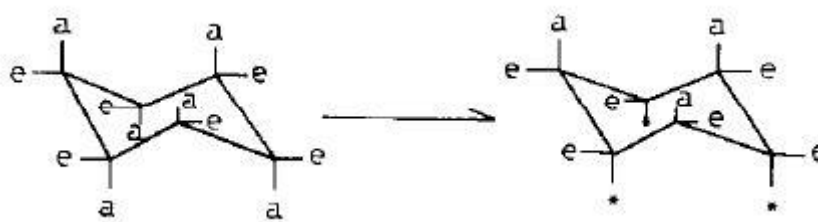
Com estes resultados, estes propuseram um esquema reaccional da abertura do anel de ciclohexano, segundo diferentes caminhos (Fig. 17):



*Figura 17 – Esquema reaccional da abertura do anel do ciclohexano [25]*

Baseado no facto de que a quantidade obtida de n-hexano, comparada com os restantes hexanos obtidos, é superior, a possibilidade de abertura directa do anel formando este composto é sugerida pelo caminho I. Porém, e uma vez que se verificam também 2-metilpentano e 3-metilpentano, é sugerido um segundo caminho, II, em que a formação destes compostos provém do metilciclopentano, que deriva do ciclohexano. Através do cálculo de um factor de selectividade para os dois caminhos, os autores chegaram à conclusão de que a abertura directa do anel pelo caminho I se dá preferencialmente a temperaturas mais reduzidas que aquelas que favorecem a reacção pelo caminho II[25].

Por fim, os autores sugerem ainda uma explicação para a dificuldade de quebrar as ligações C-C do ciclohexano pelo sítios de adsorção preferencial da molécula. Na sua conformação mais estável, em cadeira, o ciclohexano adsorve preferencialmente na posição axial e do mesmo lado do anel, paralelamente à superfície (Fig. 18):



*Figura 18 – Molécula de ciclohexano sem espécies adsorvidas (esquerda) e com espécies adsorvidas (direita) [25]*

Uma vez que a reacção de hidrogenólise sobre os catalisadores de níquel se dá a partir das espécies adsorvidas em carbonos adjacentes, é difícil quebrar as ligações C-C neste composto[25].

Como é patente em todas as investigações apresentadas, o estudo da reacção de hidrogenólise do ciclohexano, por se apresentar como uma reacção sensível à estrutura, poderá contribuir para uma melhor elaboração e produção de catalisadores para processos industriais já existentes, através da compreensão dos mecanismos envolvidos.

## **2.5. Melhoramento de Processos e Tecnologias Existentes**

Através do estudo aprofundado das reacções de desidrogenação e hidrogenólise, é possível que este contribua para o avanço de alguns processos-chave da indústria energética actual. Desta forma, torna-se importante referir e dar uma visão geral dos processos e/ou tecnologias que poderão vir a beneficiar do estudo de cada uma das reacções. No caso da desidrogenação, referem-se o mecanismo das células de combustível e o *reforming* catalítico do petróleo. Para a hidrogenólise, aprofunda-se o conceito do número de cetano do *diesel*.

### **Células de Combustível**

De uma forma geral, as células de combustível são equipamentos que permitem a transformação de energia química em energia eléctrica, através de uma reacção electroquímica, sem recorrer às típicas reacções de combustão para o mesmo efeito. [28,29]

A partir deste pressuposto, pode-se dizer que uma célula de combustível é uma espécie de bateria convencional, uma vez que recorre ao mesmo tipo de reacção e também gera calor no seu funcionamento. A diferença maior é que uma bateria só poderá gerar uma quantidade específica de energia eléctrica, pois possui uma capacidade finita (sistema fechado). Finda essa fonte, terá de ser recarregada ou mesmo trocada para que possa continuar em utilização. Por sua vez, as células de combustível são alimentadas a partir de uma fonte externa e, por essa razão, desde que a fonte seja devidamente providenciada, a célula poderá produzir energia de uma forma contínua e por tempo indeterminado.[28–30]

O combustível principal das células de combustível é o hidrogénio, sendo o oxigénio também necessário à ocorrência da reacção química. As fontes destes gases variam de acordo com os vários tipos existentes de células de combustível.[28,31]

Cada uma destas unidades é composta por vários componentes:

- dois eléctrodos (um positivo – o cátodo – e um negativo – o ânodo), permeáveis apenas para iões específicos, e onde se dão as reacções electroquímicas;
- um electrólito, responsável pelo transporte das partículas carregadas entre os dois eléctrodos;
- um catalisador, para aumentar as velocidades de reacção.

A reacção que ocorre na célula é a oxidação do hidrogénio, que entra pelo ânodo, pelo oxigénio, que entra no cátodo, o que leva à formação de água e à libertação de electrões, que por sua vez são responsáveis pela geração de corrente eléctrica pelo seu movimento. Desta forma, pode-se considerar que as células de combustível produzem energia eléctrica com zero emissões de carbono e com um nível poluente baixíssimo.[28,29]

Na figura 16 ilustra-se o funcionamento de uma célula de combustível, assim como os tipos de células de combustível mais comuns:

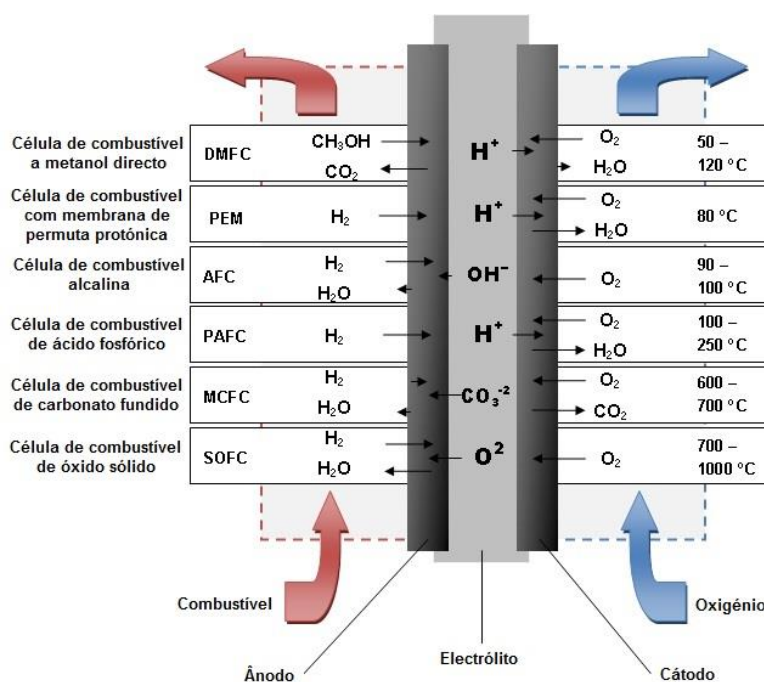


Figura 19 – Funcionamento e tipos de células de combustível mais comuns[31] (adaptado)

As principais vantagens destes equipamentos são, portanto, a elevada eficiência energética e a ausência de emissões e poluição sonora. No entanto, de uma maneira geral, existem dois grandes obstáculos principais à comercialização e utilização em massa das células que utilizam o hidrogénio como combustível. O primeiro tem a ver com o seu custo de fabricação elevado, que até à data não compensa em relação à energia eléctrica que permitem produzir. O outro obstáculo prende-se com as dificuldades inerentes ao transporte e processamento do hidrogénio como combustível.[28–31]

É no sentido do segundo ponto exposto que já existem estudos a indicar a possibilidade de utilização da reacção de desidrogenação do ciclohexano, com o intuito de facilitar a produção e armazenamento de hidrogénio em células de combustível, sem qualquer contaminante, como as espécies carbonáceas[2,3].

### **Reforming Catalítico do Petróleo**

O *reforming* catalítico do petróleo é um processo de conversão utilizado com o intuito de gerar valor acrescentado em algumas das fracções destiladas do petróleo, nomeadamente nas fracções das naftas leves e pesadas, através do aumento do nível de octanagem. Para a

formação posterior de gasolinas de nível superior, com maior número de octanas, este é um processo essencial e de extrema importância, sempre presente e em constante desenvolvimento na maioria das unidades industriais de processamento de petróleo (Fig. 20)[32,33].

Fundamentalmente, o que acontece é a quebra ou o rearranjo de moléculas de baixo nível de octanas, presentes na nafta leve e pesada, para formar gasolina misturada com aromáticos, como o benzeno, os xilenos ou o tolueno, que por sua vez possuem um elevado nível de octanas. Para além destes, forma-se ainda gás de petróleo liquefeito (GPL) como subproduto.[32,33]

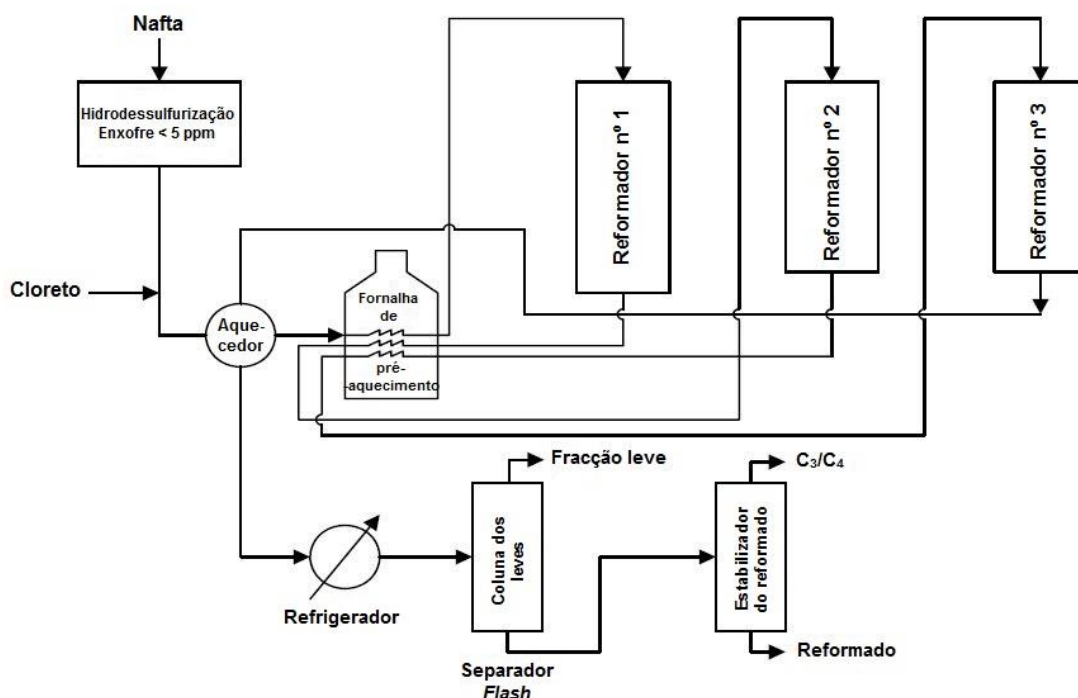


Figura 20 – Esquema do processo de Reforming Catalítico [33] (adaptado)

No esquema anterior é possível diferenciar as várias etapas do processo:

- Hidrotratamento da nafta, que tem como principal objectivo a eliminação dos venenos e impurezas capazes de afectar os catalisadores (enxofre, azoto, halogéneos, oxigénio, água, arsénio e outros metais);
- Pré-aquecimento no aquecedor, de modo a controlar a temperatura das reacções a ocorrerem nos reactores de *reforming*;
- Reacções de *reforming* catalítico propriamente dito, nos três reactores em série para o efeito. O catalisador monometálico mais utilizado é a Pt.
- Separação dos produtos, onde ocorre a remoção de gases e a obtenção do reformado, recorrendo à destilação fraccionada. Separam-se ainda os aromáticos formados.

As reacções que se dão num processo de *reforming* catalítico são de vários tipos, mas nem todas contribuem para o resultado desejado: a obtenção de produtos com elevado índice de octanagem. A desidrogenação e a desidrociclicização dão origem a produtos da família dos aromáticos, a partir de naftenos e parafinas, respectivamente. Em conjunto com a isomerização de parafinas para naftenos, estas são as reacções ditas desejáveis neste processo. Porém,



poderá dar-se também hidrocraqueamento de parafinas, que originará compostos com baixo peso molecular, para além de consumir hidrogénio e levar à formação de coque, o que, por sua vez, contribuirá para uma desativação mais rápida do catalisador. As reacções indesejáveis de formação de coque poderão provir da não eliminação das olefinas na etapa inicial de hidrotratamento da nafta, daí a importância extrema desta etapa.[32,33]

Para que se verifiquem as reacções desejadas e um rendimento elevado de reformado, será necessário que o processo se dê a temperaturas elevadas e a pressões baixas. No entanto, quando mais baixa for a pressão, maior será a formação de coque, diminuindo assim o tempo de vida do catalisador. Por outro lado, aumentando a pressão, as reacções de hidrocraqueamento poderão dar-se em maior quantidade, reduzindo o rendimento de formação do reformado mas protegendo o catalisador da desactivação por formação de coque.[32,33]

Mais uma vez, realça-se a importância do estudo da formação de benzeno a partir da reacção de desidrogenação, que neste caso se fará a partir do ciclohexano como, aliás, já foi demonstrado por outros autores[1]. A diferença é que, neste caso, a reacção será sobre catalisadores com um outro metal (Ni), diferente do tipicamente utilizado nas reacções de *reforming* catalítico (Pt).

### **Número de Cetano do Diesel**

O número de cetano (CN – *Cetane Number*) funciona como uma medida do tempo de ignição do *diesel* e serve para avaliar a sua qualidade. Por outras palavras, o CN representa o tempo entre o início da injeção do combustível e o início da sua combustão. Quanto maior for o seu valor, menor será o tempo entre a injeção e a combustão.[34]

O CN contribuirá para melhorar a performance de um motor a *diesel* e até reduzir emissões de alguns gases, nomeadamente os óxidos de azoto, NO<sub>x</sub>, caso seja controlado dentro de valores suficientemente elevados. Porém, valores demasiado elevados contribuem para que essa mesma performance seja reduzida. Assim, será necessário um equilíbrio entre o aumento do CN, para que não seja demasiado reduzido nem elevado sem que daí provenham benefícios.[35]

Existem duas possibilidades distintas para aumentar o CN de um *diesel*. Uma delas é o acrescento de um aditivo químico (ex: nitrato de anilina), possibilitando a utilização de combustíveis mais densos, menos refinados e, por isso, menos dispendiosos. A outra possibilidade será a partir do processo de refinação. É sabido que o conteúdo de hidrocarbonetos num combustível afecta o processo de combustão do mesmo. Para além disso, sabe-se que os compostos aromáticos têm um CN baixo, ao contrário dos compostos parafínicos e acíclicos, que fazem aumentar o CN do *diesel*.[4,34,35] Desta forma, quebrando ligações C-C dos compostos aromáticos através de reacções de hidrogenólise, será possível obter combustíveis mais eficientes energeticamente, pois originará um aumento no CN do combustível.[4]



## Capítulo 3 – Metodologia Experimental

---

Serve o presente capítulo para fornecer informação detalhada sobre todos os procedimentos seguidos na preparação prévia dos catalisadores utilizados neste trabalho, assim como para descrever as análises e técnicas utilizadas na caracterização física e química dos mesmos.

### 3.1. Preparação dos catalisadores de níquel suportados em $\alpha$ -alumina

Os catalisadores utilizados no presente trabalho foram previamente preparados no decorrer dos trabalhos experimentais da Dissertação de Mestrado do Doutor Pedro Pablo Florez Rodriguez.[36]

Apresentam-se em seguida as etapas utilizadas para o efeito, reiterando que foram utilizados três métodos diferentes para a obtenção do suporte catalítico.

#### **Método convencional: Ni (N) / $\alpha$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Neste método foi utilizada a técnica de impregnação seca de uma solução aquosa de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  da Vetec® Brasil, com uma concentração de 5M, obtida dissolvendo 10,22 g do sal em 3 mL de água, à temperatura de 30° C. Após a preparação da solução, esta foi impregnada sobre a  $\alpha$ -alumina. Fez-se então a secagem do precursor por 12 horas, à temperatura de 80° C, e posteriormente a peneiração, de modo a obter um tamanho de partícula entre 63 e 150  $\mu\text{m}$ . Foi então obtido o precursor P1.

#### **Método sobre níquel-etilenodiamina: Ni (en) / $\alpha$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$**

No presente método utilizou-se uma quantidade de sal precursor, de modo a manter os átomos de Ni afastados entre si e, assim, impedir bloqueio estérico. O complexo de níquel-etilenodiamina foi preparado adicionando o ligando etilenodiamina a uma solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  da Vetec® Brasil, usando uma razão estequiométrica de en/Ni igual a 2. Deixou-se a solução em repouso durante cerca de 30 minutos, após os quais se impregnou a  $\alpha$ -alumina sob agitação constante e aquecimento moderado até 50° C, de modo a remover o excesso de água. Acabada a síntese, secou-se o precursor durante 12 horas a uma temperatura de 80° C e peneirou-se o mesmo até obter um diâmetro de partícula entre 63 e 150  $\mu\text{m}$ . Obteve-se assim o precursor P2.

#### **Método sobre níquel-etilenoglicol: Ni (EG) / $\alpha$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$**

No terceiro e último método utilizou-se uma suspensão de  $\text{H}_2\text{O}$ /etilenoglicol (EG) da Vetec® Brasil, com uma razão molar de Ni/EG igual a 1. Para o efeito, foi preparada uma suspensão de  $\alpha$ -alumina em etilenoglicol, que foi deixada em agitação constante durante a adição gradual da solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , preparada da mesma forma que a descrita acima no método convencional. A emulsão resultante foi deixada em agitação por 24 horas e a uma temperatura

de 140° C, de modo a que o excesso de solução evaporasse. O precursor foi então seco durante 12 horas à temperatura de 80° C, sendo peneirado em seguida para obter um diâmetro de partícula entre 63 e 150  $\mu\text{m}$ . Foi assim obtido o precursor P3.

### **Pré-tratamento dos Catalisadores de Ni / $\alpha$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Com o objectivo de estudar o efeito da adição dos compostos de carbono na obtenção dos precursores, foram realizadas etapas de pré-tratamento nos mesmos, incluindo uma etapa de decomposição para a possível obtenção de nanopartículas de NiO. Os precursores P1, P2 e P3 foram então divididos em duas partes iguais cada um e submetidos a dois pré-tratamentos distintos.

A primeira série foi denominada de série C, uma vez que foi obtida aplicando a técnica de calcinação, numa atmosfera estacionária de ar, à temperatura de 650° C, durante 4 horas, e a uma taxa de aquecimento de 10 K/min. Obtiveram-se assim os precursores Ni (N) C, Ni (en) C e Ni (EG) C.

A segunda série de precursores foi submetida a um pré-tratamento diferente, que consistiu numa primeira etapa de tratamento com uma atmosfera de Hélio, a uma temperatura de 650° C, durante 3 horas, com um caudal de He de 80 mL/min, resultando nos intermediários Ni (N) D, Ni (en) D e Ni (EG) D. Estes foram posteriormente calcinados à temperatura de 650° C, numa atmosfera estacionária de ar, durante 1 hora e a uma taxa de aquecimento de 10 K/min. Foram assim obtidos os precursores Ni (N) DC, Ni (en) DC e Ni (EG) DC.

Após a obtenção dos precursores das séries C e DC, estes foram triturados e peneirados de modo a obter um tamanho de partícula entre 25 e 38  $\mu\text{m}$ .

Todos os precursores obtidos possuem aproximadamente a mesma percentagem de metal, Ni, na sua composição, de cerca de 10%. Assim, assume-se sempre este valor ao longo do trabalho.

### **3.2. Técnicas e Análises utilizadas na Caracterização Física e Química**

#### **Análise Térmica**

A análise térmica engloba um grupo de técnicas que têm como objectivo o estudo das propriedades dos materiais e como estes se transformam com a temperatura. Pode servir para medir propriedades como a entalpia, a capacidade térmica, mudanças de massa ou o coeficiente de expansão de calor do material estudado[37]. Neste trabalho utilizou-se a TGA para tentar aferir sobre as propriedades dos três precursores antes dos pré-tratamentos efectuados, que se passa a descrever em seguida.

#### **Análise Termogravimétrica (TGA)**

A TGA é utilizada para obter informação acerca de mudanças de composição, estabilidade térmica ou mesmo parâmetros cinéticos para reacções químicas que ocorram durante a análise da amostra. Para isso, durante a análise são medidas as variações de massa que ocorrem durante a variação da temperatura[37]. O aparelho consiste numa balança extremamente sensível, onde se colocam a amostra e a referência, ambas dentro de um cadinho de alumínio ou alumina (dependendo do intervalo de temperatura a que se vai realizar a análise), e um forno para aquecer e arrefecer a amostra. A massa é monitorizada durante a experiência[38]. Existe a possibilidade de se fazer passar um gás inerte pela amostra ou não, dependendo do objectivo do estudo. A calibração do aparelho antes da utilização é essencial, assim como a sua limpeza após qualquer teste, aquecendo-o até 900° C, de maneira a eliminar quaisquer resíduos orgânicos.

Os fenómenos que podem causar as diferenças de massa poderão ser físicos ou químicos. Dentro dos físicos englobam-se a adsorção ou dessorção gasosa, ou transições de fase, como a vaporização ou a sublimação. Os fenómenos químicos poderão ser a decomposição, reacções de *break-down*, reacções gasosas ou quimissorção[37].

Esta técnica poderá permitir a determinação da pureza do material, determinar a humidade do mesmo ou até aferir sobre a possibilidade de corrosão por oxidação[37].

#### **Equipamento e condições da análise**

Para a realização desta análise, foi utilizado um equipamento da marca *SHIMADZU*, modelo *DTG-60H*, e uma unidade acoplada *SHIMADZU FC-60*, para medição do caudal gasoso aquando da injeção de gases inertes para as análises (Figs. 21-22).



*Figura 21 – Equipamento utilizado para a realização da TGA; pormenor do modelo do aparelho*



*Figura 22 – Controlador de caudal volumétrico acoplado ao aparelho de TGA: SHIMADZU FC-60A*

Todas as análises foram realizadas desde a temperatura inicial da unidade (sempre cerca dos 30° C) até 1000° C. Utilizaram-se dois passos distintos nas análises efectuadas: um primeiro passo de 5° C/min desde a temperatura inicial até 500° C, e um segundo passo de 10° C/min de 500° C a 1000° C. Devido ao facto de se ultrapassar os 500° C nas análises efectuadas, foram utilizados cadinhos de alumina, uma vez que acima desta temperatura os cadinhos de alumínio se decompõem e afectam os dados recolhidos. Todas as amostras analisadas pesavam entre 5 e 20 mg, o peso apropriado para o uso desta técnica[37].

Numa primeira fase, fizeram-se três análises aos precursores Ni (N), Ni (en) e Ni (EG) sem qualquer gás inerte passando pela amostra. Os precursores citados foram novamente analisados nas mesmas condições, mas agora em atmosfera de azoto, injectando um fluxo deste mesmo gás com um caudal de 100 mL/min.

### **Difracção de Raios-X (DRX)**

A difracção de raios X (método do pó) é uma técnica padrão, não destrutiva, que permite caracterizar a estrutura cristalina de um material sólido, quantificar o tamanho das cristalites e a cristalinidade do material analisado[39]. A técnica consiste na incidência de radiação numa amostra e na consequente detecção dos fotões difractados, que são parte do feixe difractado[40]. A partir desta técnica é possível medir os espaços médios das camadas de átomos, determinar

a orientação de um cristal ou grão, determinar a estrutura cristalina de um material desconhecido ou medir o tamanho e a forma de pequenas regiões cristalinas[41].

Trabalhando com catalisadores, esta análise ganha uma relevância ainda maior, na medida em que a estrutura cristalina é um dos pontos cruciais na sua utilização. Esta estrutura é determinada pelo processo de formação e activação do suporte, activação esta que se faz por meio da calcinação[39].

A Lei de *Bragg*, desenvolvida pelo físico homónimo e o seu filho no início do séc. XX, foi criada para explicar porque é que as faces dos cristais reflectem os raios X apenas em certos ângulos de incidência (teta,  $\theta$ )[41]. Para o efeito, os dois cientistas criaram uma relação entre o comprimento de onda do feixe de raios X ( $\lambda$ ), a distância entre as camadas cristalinas no cristal ( $d$ ) e o ângulo de *Bragg* ( $\theta$ ) citado acima; o factor  $n$  representa um número inteiro correspondente ao comprimento de onda e as letras  $hkl$  os índices de Miller, números inteiros com o menor divisor comum, denominados de “parâmetros de rede” (Eq. 3):

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta)$$

*Equação 3 – Lei de Bragg*

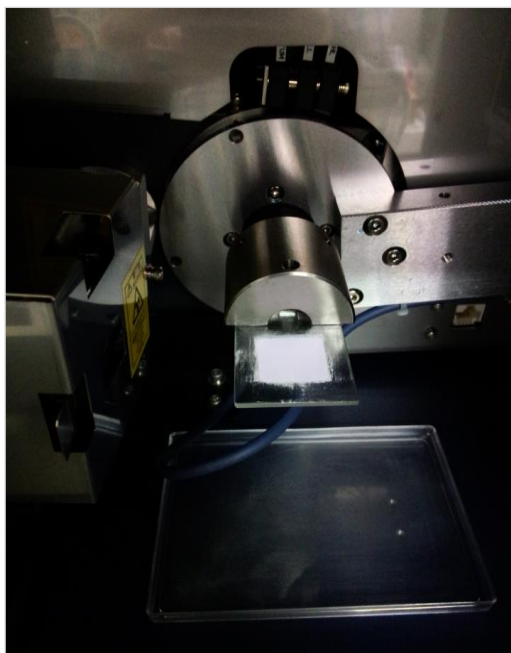
Resultante da análise de difracção de raios X é obtido um difractograma, onde se representa a intensidade, dependente da natureza e posição relativa dos átomos, em função do ângulo de difracção  $2\theta$ . A análise do difractograma para identificar as espécies presentes no material faz-se a partir da posição e intensidade relativa dos picos[40].

### **Equipamento e condições da análise**

O equipamento *Rigaku Miniflex II* foi utilizado em todas as análises de DRX realizadas no decorrer deste trabalho. Este aparelho utiliza a radiação  $\text{CuK}\alpha$  (1,540 Å). Todas as análises foram efectuadas com uma varredura  $2\theta$  entre  $5^\circ$  e  $80^\circ$  e com um passo de  $0,02^\circ$  por segundo. O equipamento em questão está representado nas figuras 23 e 24:



*Figura 23 – Aparelho utilizado para a realização das análises de DRX: Rigaku Miniflex II*



*Figura 24 – Pormenor da inserção da amostra no aparelho de análises de DRX*

### **Quimissorção de $H_2$**

A quimissorção é uma técnica de caracterização textural baseada na propriedade de adsorção química de gases (tipicamente  $H_2$ , CO ou  $O_2$ ) em superfícies sólidas. É uma técnica bastante utilizada para o estudo de catalisadores com o intuito de aferir sobre a sua superfície activa, mais propriamente para o cálculo da dispersão e área metálica no suporte[42–44].

A adsorção do gás dá-se selectivamente sobre o metal presente na superfície catalítica, formando-se assim uma monocamada. Esta adsorção poderá ser associativa (caso a molécula se adsorva como um todo) ou dissociativa (o adsorbato dissocia-se antes de se ligar na superfície). No entanto, em alguns casos a adsorção poderá dar-se também no suporte, o que levará a resultados que não corresponderão à realidade. Este fenómeno é chamado de “*spillover*” e é uma possibilidade na quimissorção de  $H_2$ . Desta forma, torna-se necessário escolher o método adequado para pôr em prática esta técnica, assim como as condições de temperatura e pressão ideais[42–44].

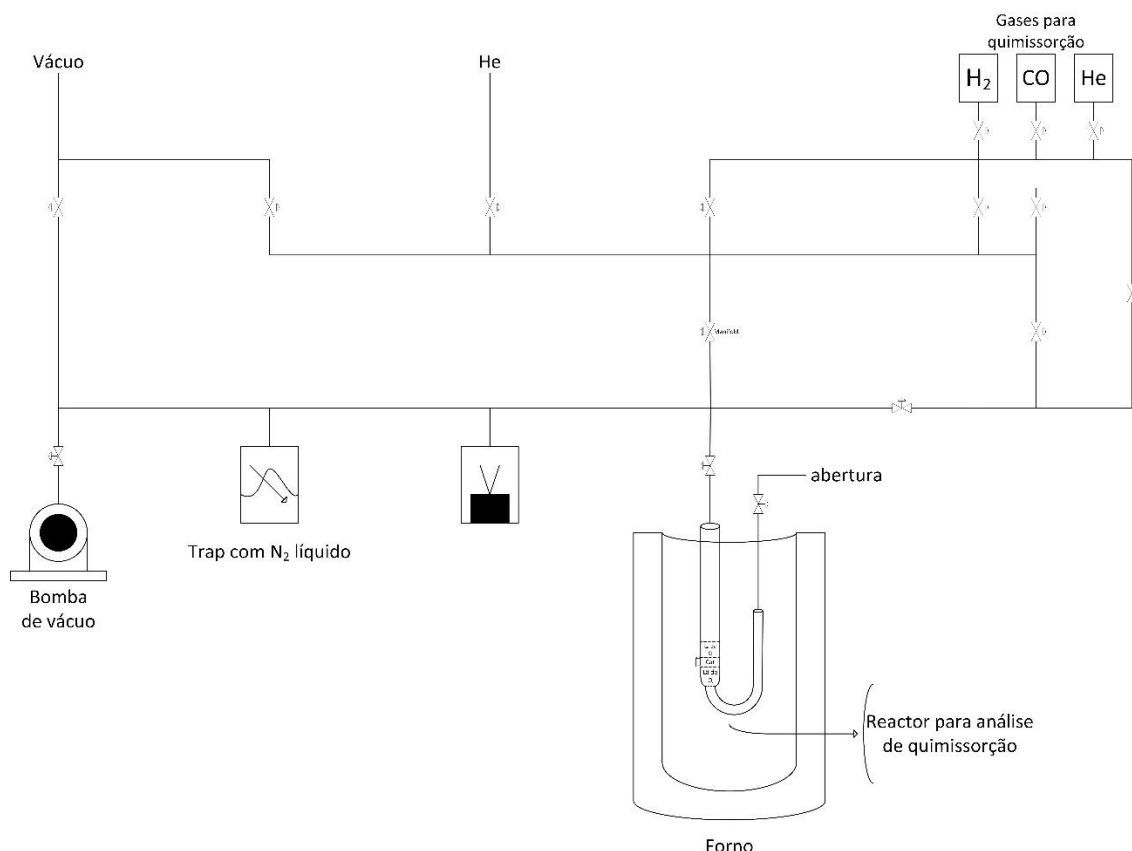
A adsorção é um processo tipicamente exotérmico, ou seja, quando uma molécula é adsorvida na superfície é libertado calor. O calor libertado fornece informação sobre a heterogeneidade da superfície e afinidade química da espécie: quando mais calor for libertado, mais forte será a ligação[42,44].

A quimissorção pode ser feita a partir de diferentes métodos, sendo os mais usuais o método estático e o método dinâmico ou contínuo (quimissorção por pulsos). Neste trabalho foi utilizado o primeiro método citado e apenas para a quimissorção de  $H_2$ .

No método estático, inicia-se o processo com uma secagem. A amostra é aquecida sobre uma corrente de gás inerte (tipicamente, He), de modo a eliminar resíduos de humidade que possam



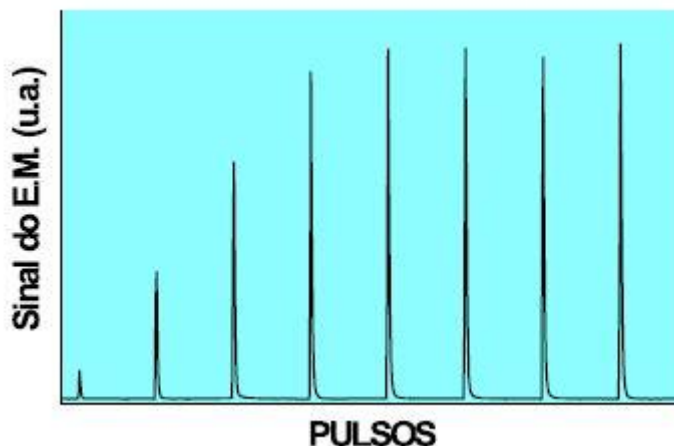
estar presentes. A etapa seguinte consiste numa redução da amostra à temperatura apropriada para a mesma, utilizando  $H_2$  (puro ou diluído com N ou Ar). Logo após a finalização do tempo de redução, utiliza-se o He para fazer uma purga ao sistema, em vácuo, de maneira a eliminar o excesso do gás para a redução, presente da etapa anterior, e também para limpar a superfície do catalisador. O arrefecimento da amostra até à temperatura de análise é feito sob vácuo, de maneira a eliminar a quantidade restante do gás de redução. Chegando à temperatura desejada para análise, injecta-se o gás para adsorção e obtém-se a isotérmica, de maneira a possibilitar todos os cálculos desejados (Fig. 25)[44].



*Figura 25 – Diagrama da unidade micromeritics ASAP 2010 utilizada para a análise de quimissorção estática de  $H_2$*

No método dinâmico é injectado na corrente do gás de arraste (usualmente, He) um pulso de volume fixo do gás para a quimissorção; esta corrente é posteriormente analisada após passar pela amostra. A análise é feita detectando mudanças na composição gasosa à saída, através de um detector TCD (*Thermal Conductivity Detector*) ou de um espectómetro de massas. A cada injeção é detectado o volume que não adsorveu à superfície. Assim, basta calcular o que adsorveu subtraindo o valor de volume obtido ao volume total injectado a cada pulso. O teste é feito a temperatura constante e termina quando o volume obtido estabilizar (saturação da superfície). Uma das principais vantagens da quimissorção por pulsos é a garantia da inexistência de quimissorção reversível, tornando desnecessária uma segunda análise pelo facto de se obterem apenas os resultados do gás quimissorvido fortemente. Tal acontece pela passagem do gás de arraste pela amostra logo após as injeções, o que arrastará apenas as moléculas de adsorbato adsorvidas fracamente. No entanto, este método não serve para os

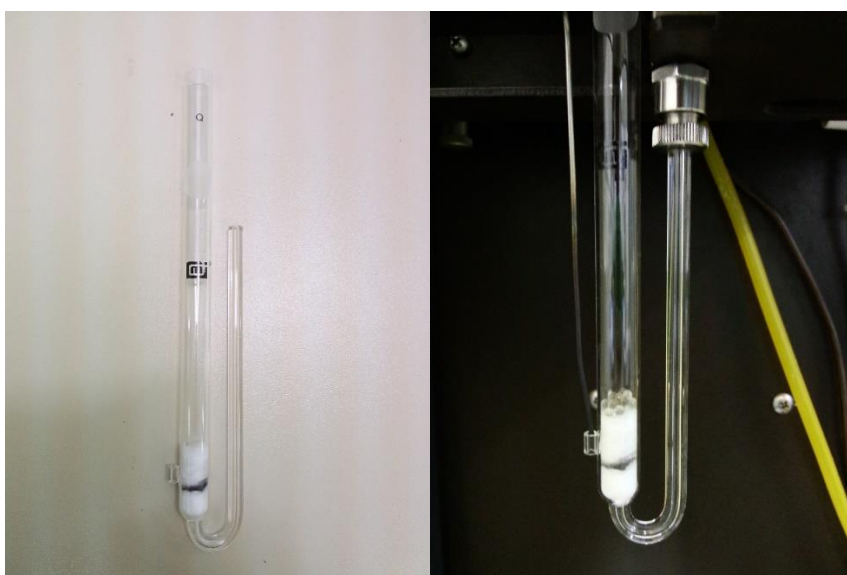
casos em que praticamente toda a quimissorção observada é reversível, uma vez que impossibilitará a obtenção de quaisquer resultados.[42,44,45]



*Figura 26 – Esquema ilustrativo dos resultados de uma quimissorção por pulsos utilizando um espectómetro de massa (E.M.)[42]*

#### **Equipamento e condições de análise**

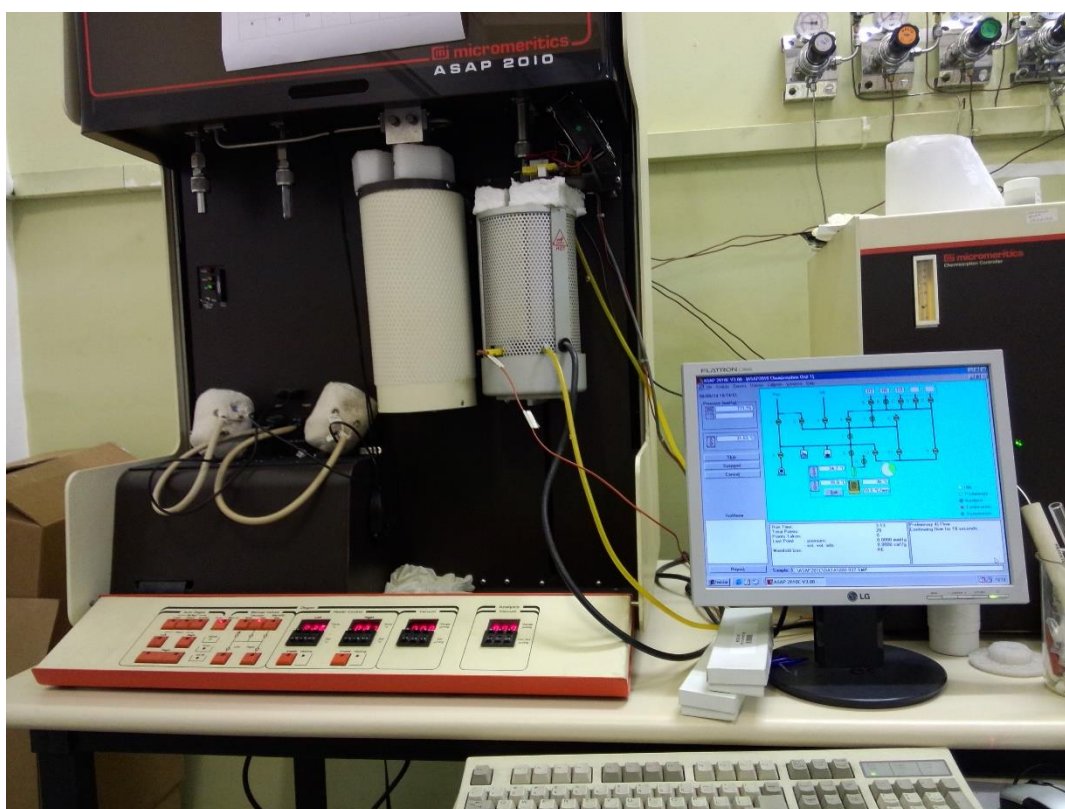
Para a realização da quimissorção de  $H_2$  foi utilizado o equipamento ASAP 2010C, da marca Micromeritics. Cada análise seguiu um mesmo conjunto de etapas distintas antes da quimissorção propriamente dita e consequente obtenção das isotérmicas. Essas etapas são descritas em seguida. De frisar que todos os catalisadores analisados já tinham sido previamente reduzidos a  $800^\circ C$  e passivados com azoto líquido por cerca de 15 a 20 minutos, de maneira a permanecerem na fase reduzida, visto o equipamento citado só permitir reduções até  $500^\circ C$ . O catalisador foi inserido num reactor específico para a realização destes testes, entre duas porções de lã de vidro, de maneira a que fosse possível a monitorização adequada da temperatura da amostra (Fig. 27).



*Figura 27 – Reactor para quimissorção preparado; reactor montado na unidade para análise*

A primeira etapa consistiu em evacuar o He do sistema durante 40 minutos, seguindo-se um teste de fugas ao equipamento. Passando esse mesmo teste, iniciou-se a etapa de secagem do catalisador a 120° C, fazendo passar um fluxo de He de aproximadamente 30mL/min, por 60 minutos, de modo a eliminar qualquer humidade presente. Após arrefecimento sob o mesmo fluxo de He, seguiu-se a etapa de redução. Levando o forno até 500° C, iniciou-se então a redução sob um fluxo de 30mL/min de H<sub>2</sub>, por 60 minutos. Esta etapa serviu como precaução para a possibilidade de alguma parte do catalisador poder ter oxidado entretanto. De seguida, e ainda a 500° C, utilizou-se o He para fazer uma purga ao sistema, em vácuo, de maneira a eliminar o excesso do gás de redução, presente da etapa anterior, e também para limpar a superfície do catalisador. Após esta etapa, foi feita uma evacuação de He durante o arrefecimento da amostra até 35° C, após a qual foi realizado um novo teste de fugas ao sistema. Passando este teste de fugas, iniciou-se então a etapa de quimissorção de H<sub>2</sub> a 35° C, finalizando com a obtenção das isotérmicas.

Todas estas etapas foram realizadas automaticamente, controladas pelo software do equipamento, depois de ser elaborada a sequência com os dados necessários à mesma (Fig. 28).



*Figura 28 – Equipamento micromeritics ASAP 2010 utilizado nas análises de quimissorção de H<sub>2</sub>*



### **Testes Catalíticos na Unidade de Reacção do Ciclohexano**

As reacções catalíticas de desidrogenação e hidrogenólise do ciclohexano foram realizadas numa unidade preparada para o efeito, de modo a aferir sobre as características dos catalisadores preparados. Seguidamente, podem-se observar os detalhes de cada um dos componentes da unidade, assim como a sua montagem geral (Figs. 29-31):



*Figura 29 – Unidade de Reacção do Ciclohexano utilizada nos testes catalíticos*



*Figura 30 – Saturador de Ciclohexano e Cromatógrafo para GC utilizados nos testes catalíticos*



*Figura 31 – Reactor de quartzo montado; controlador do forno; forno, tapado com lâ de quartzo para isolar termicamente o reactor*



*Figura 32 – Pormenor das válvulas de abertura e ligações de gases à unidade; cromatógrafo para Micro GC, com respectivo computador para análise dos cromatogramas*

Os testes catalíticos foram realizados num reactor de quartzo em forma de U, sem câmara reaccional (ou bulbo). Envolveu-se o reactor com um forno cerâmico e a temperatura foi controlada a partir de um programador *Therma* TH 63-0 K, com um termopar acoplado. A mistura gasosa reaccional foi analisada por GC, através do cromatógrafo gasoso HEWLETT PACKARD 5890 SERIES II, com uma coluna capilar de polietilenoglicol de 60m de comprimento e 0,32mm de espessura (HP-INNOWAX) e um detector de ionização de chama (FID); mas também por Micro GC, através do cromatógrafo 490 Micro GC Agilent, onde se utilizaram três micro-colunas capilares distintas para a identificação dos vários compostos produzidos, e um micro-detector de condutividade térmica ( $\mu$ TCD) em cada uma das colunas. As três colunas utilizadas foram as seguintes:

- **PPU, com 10m de comprimento:** identificação de  $\text{CO}_2$  e hidrocarbonetos leves, maioritariamente etano.
- **5CB (CP-Sil 5 CB), com 8m de comprimento:** identificação de hidrocarbonetos de  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_{10}$ , aromáticos, solventes orgânicos e  $\text{SO}_2$ .
- **MS5A (CP-MolSieve 5Å), com 10m de comprimento:** identificação de gases permanentes (distinção entre  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ ), metano, CO e  $\text{H}_2$ .

De seguida, apresentam-se as condições de trabalho dos dois cromatógrafos utilizados nos ensaios catalíticos (Tabelas 1-2):

*Tabela 1 – Condições de trabalho do cromatógrafo para GC*

| <b>Cromatógrafo gasoso HEWLETT PACKARD 5890 SERIES II</b> |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| <b>Temperatura do injector (° C)</b>                      | 200 |
| <b>Temperatura do detector (° C)</b>                      | 200 |
| <b>Temperatura da coluna (° C)</b>                        | 70  |
| <b>Caudal de He na coluna (mL/min)</b>                    | 3,6 |
| <b>Caudal de He na purga (mL/min)</b>                     | 19  |
| <b>Caudal de He no <i>split</i> (mL/min)</b>              | 208 |
| <b>Caudal de N<sub>2</sub> no detector (mL/min)</b>       | 33  |
| <b>Caudal de H<sub>2</sub> no detector (mL/min)</b>       | 28  |
| <b>Caudal de ar no detector (mL/min)</b>                  | 260 |

*Tabela 2 – Condições de trabalho do cromatógrafo para Micro GC*

| <b>Cromatógrafo 490 Micro GC Agilent</b> |                  |                |                  |                |
|------------------------------------------|------------------|----------------|------------------|----------------|
|                                          | <b>Canal 1</b>   | <b>Canal 2</b> | <b>Canal 3</b>   | <b>Canal 4</b> |
| <b>Temperatura do injector (° C)</b>     | Ambiente         |                |                  |                |
| <b>Tempo de amostragem (s)</b>           | 90               |                |                  |                |
| <b>Tempo de injeção (ms)</b>             | 140              | 20             | 140              | 40             |
| <b>Coluna</b>                            | BCB              | PPU            | 5CB              | MS5A           |
| <b>Pressão (kPa)</b>                     | 150              |                |                  |                |
| <b>Temperatura da coluna (° C)</b>       | 60               | 60             | 70               | 70             |
| <b>Tempo de backflush (s)</b>            | <sup>a</sup> n/a | 15             | <sup>a</sup> n/a | 4,5            |

<sup>a</sup> não aplicável.

O caudal dos gases utilizados foi controlado antes e durante os ensaios por um bolhómetro, que serviu também para detectar possíveis fugas no sistema.

Antes de se realizar qualquer ensaio catalítico, fez-se passar uma corrente de H<sub>2</sub> de 100mL/min pelo saturador de ciclohexano até que este saturasse, mantendo-o à temperatura de 12° C através de um banho termostático. Para saber quanto tempo demoraria a carga de ciclohexano a estabilizar, realizaram-se dois testes de estabilização da carga inicial. Cada um destes testes foi conduzido por 7 horas, com injeções no cromatógrafo para GC de 7 em 7 minutos (60 injeções) de modo a observar a quantidade de ciclohexano introduzido e, assim, saber o tempo de estabilização da mesma. Este teste é muito importante, na medida em que permite assumir como constante a quantidade de entrada de reagente, a partir de determinado tempo, e assim facilitar os cálculos posteriores de conversão e velocidade de reacção.

Na Figura 33 apresenta-se uma ilustração esquemática da unidade descrita:

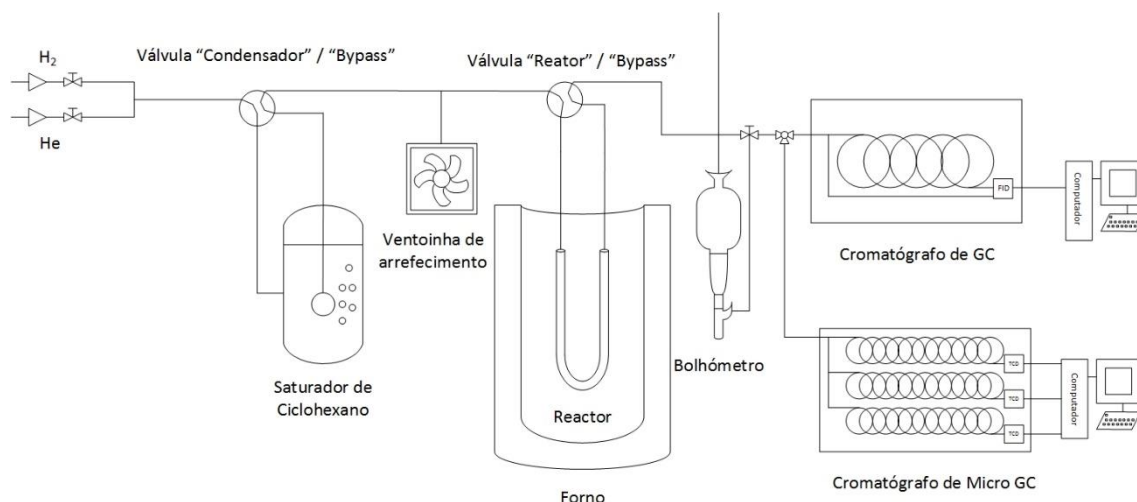


Figura 33 – Esquema da unidade de reacção do ciclohexano

Nos testes de estabilização de carga inicial não foram utilizados o forno e o reator, sendo a referida válvula mantida na posição de “Bypass” durante todo o tempo. Depois de ligado o detector FID do cromatógrafo, abriu-se a válvula de H<sub>2</sub> da unidade e esperou-se que o caudal gasoso estabilizasse em 100mL/min, com o auxílio do bolhómetro, durante cerca de 30 minutos. Quando estabilizou, a válvula do saturador foi mudada da posição “Bypass” para “saturador” e deu-se a ordem no programa computacional para iniciar as injeções no cromatógrafo para GC. O caudal gasoso de H<sub>2</sub> continuou a ser monitorizado durante as cerca de 7 horas do teste de estabilização, pelo menos de hora a hora, verificando-se constante, como desejado.

Nas Figuras 34-35 encontram-se os gráficos obtidos nos dois testes de estabilização de carga inicial, representando a área da curva de ciclohexano obtida no cromatograma sobre o tempo do teste. Os dados apresentam-se com barras de erro de 5%:

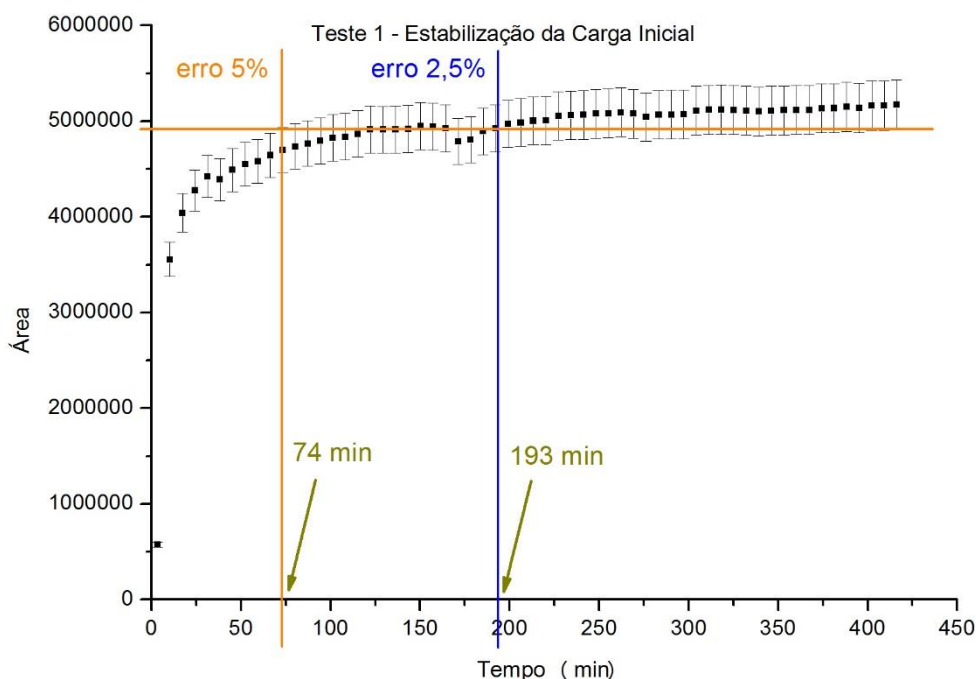
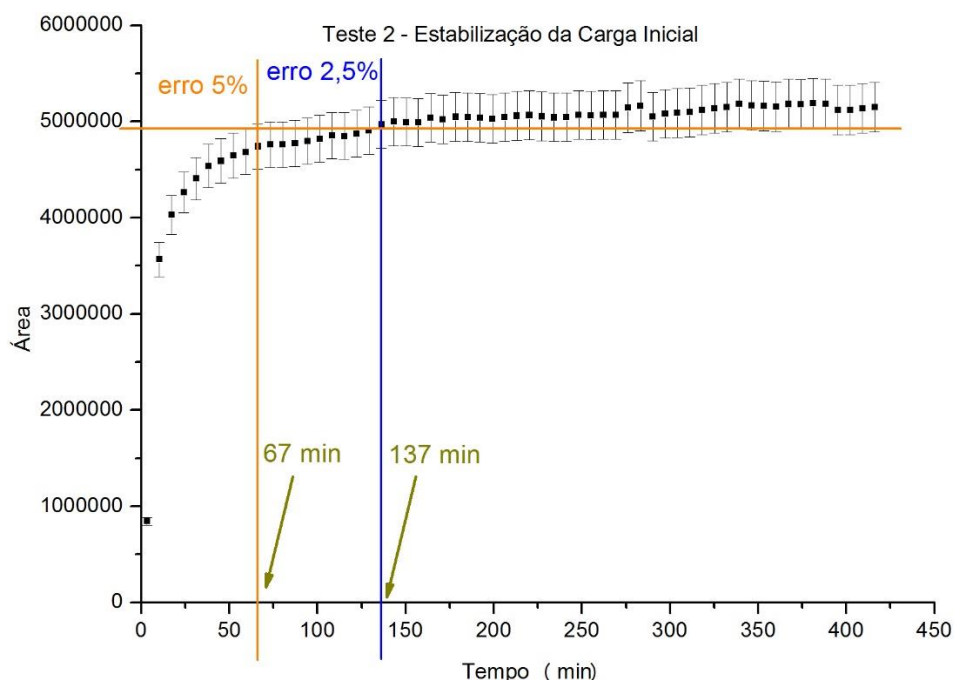


Figura 34 – Teste 1 de estabilização da carga inicial de ciclohexano





*Figura 35 – Teste 2 de estabilização da carga inicial de ciclohexano*

O primeiro teste efectuado teve resultados piores em termos de estabilização, comparando com o segundo teste. No entanto, há que ter em conta ambos os resultados para não se assumir que a carga de ciclohexano estabiliza antes que tal aconteça realmente.

Assim, pode-se afirmar com alguma certeza que, esperando cerca de 80 minutos para a estabilização, se obterá uma carga constante de ciclohexano, com um grau de erro de 5%.

Caso seja necessário obter resultados com menor percentagem de erro, basta esperar-se cerca de 200 minutos para que a carga estabilize dentro do intervalo de erro de 2,5%, como demonstram os dados acima.

Após ter-se determinado o tempo de estabilização da carga de ciclohexano, realizaram-se os testes catalíticos.

Cada um dos testes catalíticos aos seis diferentes precursores foi realizado em dois dias distintos. Num primeiro dia efectuaram-se as duas etapas que antecederam os testes: secagem, para remover a possível humidade presente nos catalisadores, e redução, de forma a que o níquel oxidado fosse reduzido até à fase metálica, de modo a catalisar as reacções de desidrogenação e hidrogenólise do ciclohexano. Para realizar a secagem fez-se passar He no reactor, mudando a válvula do mesmo de “ByPass” para “Reator”. Esta etapa foi realizada com um caudal de He de 30mL/min, a 150° C e por 30 minutos, tempo após o qual se girou a válvula de “Reator” para “Bypass” e se deixou arrefecer o reactor no forno até à temperatura ambiente, com o auxílio de uma ventoinha. Seguidamente, realizou-se a etapa de redução, mudando o gás, de He para H<sub>2</sub>. A redução foi então iniciada com a passagem para “Reator”, depois de estabilizar o fluxo de H<sub>2</sub> em 30mL/min, e aqueceu-se o reactor até 800° C, tendo permanecido depois nessa



temperatura por 2 horas. Ao fim deste tempo, arrefeceu-se o reactor no forno até cerca de 25/30° C, ainda sob o fluxo de H<sub>2</sub>. Quando se atingiu a referida temperatura, imergiu-se o reactor num banho de gelo e despejou-se nitrogénio líquido, numa etapa que foi de 15 a 30 minutos, sob o mesmo fluxo de H<sub>2</sub>, de forma a impossibilitar a possível oxidação do catalisador em caso de fugas no sistema de um dia para o outro. Após isto, cortou-se o fluxo de gás, passando a válvula de “Reactor” para “Bypass”.

No dia seguinte (segundo dia) efectuaram-se então os testes catalíticos propriamente ditos. O caudal de H<sub>2</sub> foi fixado em 100mL/min, de maneira a proceder à estabilização da carga de ciclohexano. Nesta altura, o condensador de ciclohexano já estava à temperatura desejada de 12° C, com o auxílio do banho termostático. Verificando a estabilidade do caudal de gás, colocou-se a válvula do saturador na posição “Condensador” e deu-se início ao teste de estabilização do ciclohexano. Passado 1 hora, efectuaram-se 6 injeções para verificar as áreas obtidas pelos picos de ciclohexano e, conseqüentemente, a estabilidade: 3 delas no cromatógrafo de GC e outras 3 no cromatógrafo de Micro GC. O teste de carga inicial durou sempre cerca de 90 minutos e, assim, assume-se um erro de 5% nos cálculos posteriores, com base no pico estabilizado obtido.

Após a estabilização, mudou-se a válvula do reactor de “Bypass” para “Reator”. Através do controlador, variou-se a temperatura do forno de acordo com o estabelecido para as reacções a realizar. Foram efectuadas reacções a sete temperaturas distintas: 250° C, 260° C, 270° C, 280° C, 290° C, 300° C e 310° C. Em cada uma delas esperaram-se 15 minutos para que se atingisse um equilíbrio reaccional, e logo após este tempo fizeram-se duas injeções no cromatógrafo de GC. No fim destas duas injeções, fez-se a mudança na válvula de saída do reactor para que o produto da reacção pudesse ser injectado mais duas vezes, mas agora no cromatógrafo de Micro GC. Este procedimento foi seguido para permitir uma comparação dos produtos formados através das duas análises distintas às mesmas temperaturas. Completadas as injeções no Micro GC, voltou a fazer-se a mudança de válvula para que, na temperatura seguinte e passados os 15 minutos de equilíbrio reaccional, pudessem ser feitas as injeções pela mesma ordem. Após a injeção na última temperatura de reacção, a 310° C, fez-se uma injeção em cada um dos cromatógrafos a cada uma das temperaturas citadas, mas agora diminuindo a temperatura, esperando igualmente 15 minutos para que o equilíbrio reaccional fosse atingido em cada uma delas. Chegando à última temperatura de descida (250° C), arrefeceu-se o reactor até à temperatura ambiente, ainda com o fluxo de H<sub>2</sub> presente, de modo a não modificar a estrutura cristalina do catalisador para posteriores análises estruturais. Arrefecido o reactor, alterou-se a posição da válvula do mesmo para “Bypass” e injectaram-se três amostras de H<sub>2</sub>/ciclohexano em cada um dos cromatógrafos, de modo a verificar se a área do pico estava de acordo com o obtida antes do início da reacção.

### 3.4. Cálculos Importantes após os Testes Catalíticos

#### Cromatógrafo GC

As conversões mássicas do ciclohexano e dos produtos identificáveis das duas reacções, benzeno e n-hexano, foram calculadas a partir das áreas dos picos obtidos para cada um dos compostos. Tal foi possível pelo facto da massa de cada composto ser directamente proporcional à área do pico obtida no cromatógrafo pelo detector FID. Assumindo como desprezável a área do pico do n-hexano, bastante diminuta quando comparada à dos outros dois compostos, iguala-se a conversão do ciclohexano à conversão do benzeno e, de acordo com a equação 4, calculam-se as fracções mássicas à saída:

$$X_{Benz} = X_{Ciclo} = \frac{A_{Benz}}{A_{Benz} + A_{Ciclo} + A_{n-hex}}$$

*Equação 4 – Cálculo das fracções mássicas de benzeno e ciclohexano à saída*

Da mesma forma se tem:

$$X_{n-hex} = \frac{A_{n-hex}}{A_{Benz} + A_{Ciclo} + A_{n-hex}}$$

*Equação 5 – Cálculo da fracção mássica de n-hexano à saída*

X representam as fracções mássicas e A as áreas de cada um dos compostos.

A partir destes resultados, é possível obter-se igualmente as fracções molares ( $X_N$ ) de cada um dos compostos. Para tal, utilizam-se as massas molares ( $MM_x$ ) de cada um dos compostos da seguinte forma:

$$X_{NBenz} = X_{NCiclo} = \frac{\frac{X_{NBenz}}{MM(Benz)}}{\frac{X_{NBenz}}{MM(Benz)} + \frac{X_{NCiclo}}{MM(Ciclo)} + \frac{X_{Nn-hex}}{MM(n-hex)}}$$

*Equação 6 – Fracções molares do benzeno e ciclohexano à saída*

Para além das fracções, é também importante calcular a velocidade da reacção. Para o efeito, é necessário conhecer o número de moles que entra e sai do reactor. No entanto, o que se sabe é o volume da corrente gasosa de saída, o que torna necessária uma conversão para caudal molar de saída. Assim, a velocidade molar do gás à saída ( $F_{saída}$ ) é dada utilizando a equação dos gases perfeitos, sendo F (mol/h):

$$F_{saída} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

*Equação 7 – Velocidade molar do gás à saída*

$P$  representa a pressão do gás, em atm,  $V$  a corrente de gás, em mL/h,  $R$  a constante dos gases perfeitos, em  $\frac{\text{atm}\cdot\text{cm}^3}{\text{K}\cdot\text{mol}}$ , e  $T$  a temperatura, em K.

Tendo o valor de  $F_{\text{saída}}$ , é possível calcular o número de moléculas de ciclohexano que entram no reactor. Para isso, é necessário ter em conta a mudança no número de moléculas de  $\text{H}_2$  ao longo da reacção, assim como a razão  $\text{H}_2/\text{ciclohexano}$  da corrente de entrada:

$$F_{CH \text{ entrada}} = \frac{F_{\text{saída}}}{(1 + 3 \cdot X_{\text{Benz}} + \frac{H_2}{\text{Ciclohexano}} - X_{n\text{-hexa}})}$$

*Equação 8 – Velocidade molar do ciclohexano à entrada do reactor*

Explicando, o factor 1 representa a quantidade de  $\text{H}_2$  à entrada, para tornar possível criar uma proporção entre as moléculas que se formam durante a reacção. No caso do benzeno, por exemplo, a sua produção implica a formação de três moléculas de  $\text{H}_2$ , daí o factor multiplicativo 3 antes do valor da conversão deste produto. No caso da formação do n-hexano, é necessária uma molécula de  $\text{H}_2$  para a ruptura do anel, daí a subtração. A razão  $\frac{H_2}{\text{Ciclohexano}}$  gerada pela saturação do ciclohexano é de 13,2, sendo que este termo serve para representar o ciclohexano à entrada através da sua relação com o hidrogénio.

Com a velocidade molar de entrada, em mol/h, é possível calcular a velocidade de conversão de cada um dos produtos, utilizando a conversão de cada um deles e a massa de catalisador utilizada. Apresenta-se o exemplo para o benzeno:

$$-r = \frac{F_{CH \text{ entrada}} \cdot X_{\text{Benz}}}{m_{\text{cat}}}$$

*Equação 9 – Velocidade de conversão do produto benzeno*

Por fim, com o valor da velocidade de conversão, é possível calcular a TOF (*turn-over frequency*).

Um *turn-over* representa uma volta no ciclo catalítico. Um ciclo catalítico pressupõe que um equivalente de reagente seja convertido num equivalente de produto, por cada equivalente de catalisador utilizado na reacção.[46,47]

Por sua vez, a TOF é o número de passagens pelo ciclo catalítico, por unidade de tempo (normalmente expresso em  $\text{s}^{-1}$ ). É também uma maneira de quantificar a actividade específica de um centro catalítico para uma reacção específica, sob condições reaccionais definidas. Para catalisadores heterogéneos, o número de centros activos poderá ser obtido através dos métodos de fisissorção e/ou quimissorção. Quanto mais rápido se der a reacção, mais elevada é a TOF. Como curiosidade, para a maioria das aplicações industriais a TOF insere-se no intervalo entre  $10^{-2}$  e  $10^2 \text{ s}^{-1}$ . [46,47]

$$TOF = \frac{(-r_A)}{n^{\circ} \text{ de sítios de Ni na superfície}}$$

*Equação 10 – Cálculo da TOF (Turn Over Frequency)*

### **Cromatógrafo Micro GC**

Esta análise foi efectuada de maneira a aferir sobre todos os componentes formados nas reacções a estudar, e não apenas os componentes principais obtidos pela análise de GC. Com o cromatógrafo de Micro GC, para além de se obterem resultados mais rapidamente, é possível a identificação de um maior número de componentes por duas razões: as três colunas utilizadas, que possuem uma maior resolução para os possíveis hidrocarbonetos formados, e o detector utilizado, um micro-TCD, com limites de detecção entre 1 e 10ppm (dependentes das colunas utilizadas).

Para analisar os resultados obtidos por Micro GC, recorreu-se ao balanço de carbono de todos os compostos presentes na reacção, reagentes e produtos. Desta forma, foi possível efectuar cálculos de modo a obter os caudais molares de entrada e saída dos compostos, assim como as suas conversões molares. Tais cálculos permitiram, por sua vez, chegar aos valores de selectividade da reacção de hidrogenólise para cada um dos compostos, a cada temperatura. Em seguida expõem-se todos os passos realizados em cada ensaio para efectuar os cálculos citados. Para facilitar a visualização, mostra-se o exemplo dos cálculos feito para o ciclohexano (CH).

Primeiramente, como se realizaram duas injeções em cada temperatura, fez-se primeiro uma média das áreas obtidas nos dois ensaios de modo a obter apenas um resultado dos cálculos posteriores para cada temperatura.

Foram calculadas as percentagens molares de cada composto, dividindo a sua área sobre a área total dos picos obtidos, a cada temperatura que se realizou o ensaio.

$$\%_{CH} = \frac{A_{CH}}{A_{Total}} \cdot 100$$

*Equação 11 – Percentagem molar do composto ciclohexano*

Foi calculada a fracção molar no gás de cada um dos compostos, a cada temperatura, pela seguinte expressão:

$$Y_{CH} = \frac{\%_{CH}}{100}$$

*Equação 12 – Fracção molar de ciclohexano no gás*

A partir deste valor, pode-se obter o caudal molar de saída para cada um dos produtos. Na análise por GC calculou-se o valor do caudal molar total de saída,  $F_{saída}$ , mas para cada uma das injeções. Desta forma, foi necessário, mais uma vez, fazer uma média dos dois valores

obtidos a cada temperatura para obter apenas um resultado por temperatura. Obtiveram-se os caudais molares de saída para cada um dos compostos, a cada temperatura, pela seguinte fórmula:

$$F_{CH} = Y_{CH} \cdot F_{saída}$$

*Equação 13 – Caudal molar de saída do ciclohexano*

A partir do valor do caudal molar de saída total e das fracções molares no gás de todos os compostos presentes na reacção, é possível calcular o caudal molar de ciclohexano à entrada,  $F_{CH\ entrada}$ , a partir do balanço de carbono a esses mesmos compostos:

$$6 \cdot F_{CH\ entrada} = F_{CH} \cdot 6 + F_{Bz} \cdot 6 + F_{Met} + F_{Et} \cdot 2 + F_{Prop} \cdot 3 + F_{But} \cdot 4 + F_{Pent} \cdot 5 + F_{Hex} \cdot 6 (=)$$

$$(=) F_{CH\ entrada} = \left( \frac{F_{saída}}{6} \right) \cdot (Y_{CH} \cdot 6 + Y_{Bz} \cdot 6 + Y_{Met} + Y_{Et} \cdot 2 + Y_{Prop} \cdot 3 + Y_{But} \cdot 4 + Y_{Pent} \cdot 5 + Y_{Hex} \cdot 6)$$

*Equação 14 – Caudal molar de ciclohexano à entrada*

Com o caudal de ciclohexano à entrada calculado, é possível achar a conversão total do ciclohexano e a conversão do mesmo em benzeno. Estes resultados servem, posteriormente, para calcular a conversão do ciclohexano pela reacção de hidrogenólise:

$$X_{CH(Benzeno)} = \frac{F_{Bz}}{F_{CH\ entrada}}$$

*Equação 15 – Conversão do ciclohexano em benzeno*

$$X_{CH} = \frac{F_{CH\ entrada} - F_{CH}}{F_{CH\ entrada}}$$

*Equação 16 – Conversão total do ciclohexano*

$$X_{CH(hidrogenólise)} = X_{CH} - X_{CH(Benzeno)}$$

*Equação 17 – Conversão do ciclohexano pela reacção de hidrogenólise*

Por último, calcula-se a selectividade para cada um dos produtos, a cada temperatura, pela reacção de hidrogenólise.  $J$  corresponde ao número de carbonos do composto em questão e o número 6 presente no denominador refere-se ao número de carbonos do reagente ciclohexano:

$$S_J = \frac{J \cdot F_J}{6 \cdot F_{entrada} \cdot X_{CH(hidrogenólise)}}$$

*Equação 18 – Selectividade pela reacção de hidrogenólise para o composto com j carbonos*

A partir de todos estes cálculos, no capítulo de resultados serão apresentados gráficos de acordo com a lei de Arrhenius, o que permitirá determinar a energia de activação dos catalisadores, assim como a evolução da velocidade de conversão para as reacções de desidrogenação e hidrogenólise do ciclohexano. Para além disso, apresentar-se-á a devida informação sobre a

selectividade de cada produto para a reacção de hidrogenólise, a uma dada temperatura de referência.

### **3.5. Determinação do Erro Experimental dos Testes Catalíticos**

Todas as análises ou testes possuem um erro associado à actividade humana. Assim, achou-se apropriado efectuar o cálculo desse erro com base em três testes catalíticos iniciais, realizados com o mesmo catalisador e nas mesmas condições experimentais (já descritas anteriormente). Estes testes foram realizados com o catalisador Ni (N) C.

Pode-se afirmar que um dos aspectos mais importantes para a obtenção de bons dados experimentais é a confiança nos resultados, que permite aferir sobre a possibilidade de reprodução das medições/experiências. Outro aspecto igualmente importante é a validade dos resultados, isto é, se o valor da medição é ou não próximo do valor esperado/real. Estes dois aspectos relacionam-se entre si, na medida em que um estudo válido terá de ser confiável mas nem sempre um estudo confiável será necessariamente válido.[48]

Existem várias componentes distintas para poder aferir sobre a confiança de um teste ou experiência. Destacam-se as três principais, que são a mudança na média, o erro típico e a correlação dos testes.

De modo a analisar a mudança de média entre dois ensaios distintos, subtrai-se à média do 2º ensaio a média do 1º. O valor obtido é chamado de mudança na média. Esta mudança poderá ser classificada de “sistemática” ou “ao acaso”. A primeira está ligada ao comportamento dos objectos de estudo de onde são retirados os resultados. A segunda é uma consequência do erro típico associado ao ensaio/experiência, e será tanto menor quanto maior for o número de amostras.[48]

Já o erro típico da medição é classificado como a variação ao acaso e pode ser quantificado como o desvio padrão em cada medição de amostra, entre cada teste. Na prática, é costume calcular o erro típico médio para todas as amostras. O ideal será obter valores para o erro típico que sejam menores que a menor mudança entre valores registados no ensaio/experiência. Outra forma de quantificar esta componente é a partir do coeficiente de variação, que não é mais que o erro típico expresso em percentagem da média da amostra.[48,49]

Por último, a correlação de testes recorre à representação gráfica dos resultados de dois testes de modo a verificar o quão próximos estão entre si, ou seja, de acordo com uma recta  $x=y$ . Uma correlação de valor 1,00 representará uma concordância perfeita entre testes, em contraste com o valor 0. Desta forma, quanto mais próximo o valor for de 1, melhor. Esta componente serve nomeadamente para testar a confiança dos ensaios e a sua reprodutibilidade. Existem diferentes formas que se utilizam no seu cálculo, sendo que a mais confiável é utilizando o coeficiente de correlação intraclassas (ICC).[48]

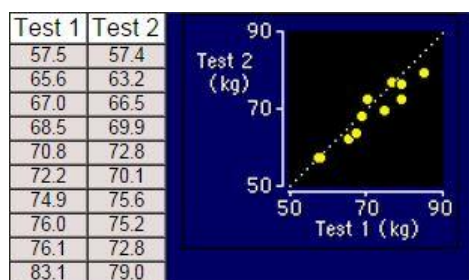


Figura 36 – Exemplo de representação gráfica da correlação de testes[48]

### Procedimento para o Cálculo do Erro Típico entre Pares de Ensaio/Experiências

O primeiro passo é realizado calculando a diferença entre cada valor no ensaio 2 e o ensaio 1. Seguidamente, calcula-se o desvio padrão do grupo de resultados obtidos no passo anterior. Tendo em conta que a variância do resultado das diferenças ( $s^2_{dif}$ ) é a soma das variâncias que representam o erro típico ( $s$ ), tem-se o seguinte:

$$s^2_{dif} = s^2 + s^2 (=)$$

$$(=) s^2_{dif} = 2s^2 (=)$$

$$(=) \frac{s^2_{dif}}{2} = s^2 (=)$$

$$(=) \sqrt{\frac{s^2_{dif}}{2}} = s (=)$$

$$(=) s = \frac{s_{dif}}{\sqrt{2}}$$

Equação 19 – Cálculo do erro típico

Desta forma, obtém-se o erro típico,  $s$ , a partir da divisão do desvio padrão do grupo de resultados obtidos primeiramente,  $s_{dif}$ , por  $\sqrt{2}$ .

Transformando a variável com a função logarítmica é possível obter os coeficientes de variação, de modo a representar o erro típico em termos de percentagem da média da amostra.[49,50]





## Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Serve o presente capítulo para apresentar os resultados obtidos nos diferentes testes realizados, analisando-os com base em estudos já efectuados.

### 4.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Apresentam-se em seguida os resultados obtidos por TGA dos precursores de níquel, preparados pelos três métodos diferentes de obtenção do suporte catalítico, sem qualquer pré-tratamento. Como citado no Capítulo 2, as análises foram realizadas duas vezes para cada um dos três precursores: uma delas ao ar, ou seja, em atmosfera oxidativa, e outra fazendo passar um fluxo de azoto de 100 mL/min, de modo a manter a atmosfera inerte.

A figura 37 mostra a análise de termogravimetria para o precursor preparado pelo método convencional, designado por Ni (N):

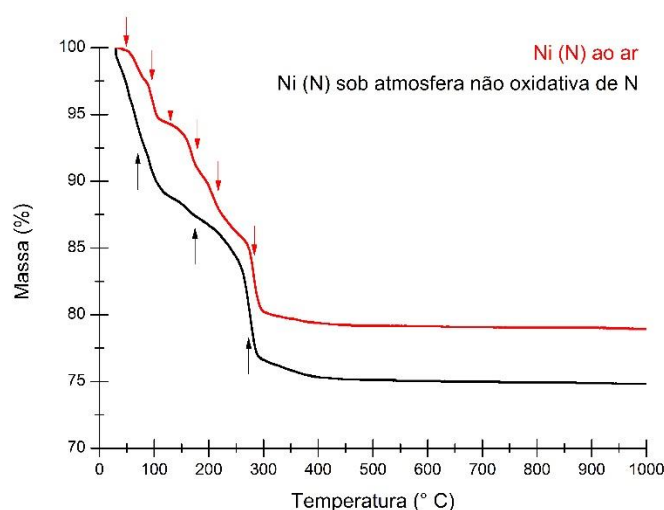


Figura 37 – Curva Termogravimétrica do Precursor Ni (N)

Como se observa, a perda de massa é semelhante em ambas as análises: uma perda de peso de 21,1% na amostra ao ar e 25,2% na amostra com fluxo de N. No entanto, essa perda de massa dá-se de maneira distinta nos dois casos. Ao ar, a amostra parece revelar seis perdas de massa distintas desde 50° C até 350° C, enquanto que submetida ao fluxo de N apenas apresenta três perdas distinguíveis. Estas perdas de massa podem ser apontadas como a perda das moléculas de água que constituem a solução utilizada durante a impregnação[51]. A decomposição do ião nitrato utilizado na preparação deverá ter ocorrido na última perda de massa verificada em ambas as análises, algures entre 200° C e 400° C, como já foi observado noutros estudos[51–53].

Representa-se na figura 38 a taxa de perda de peso, DTG, onde se pode confirmar cada uma das perdas mais detalhadamente e a sua intensidade em relação às restantes observadas.

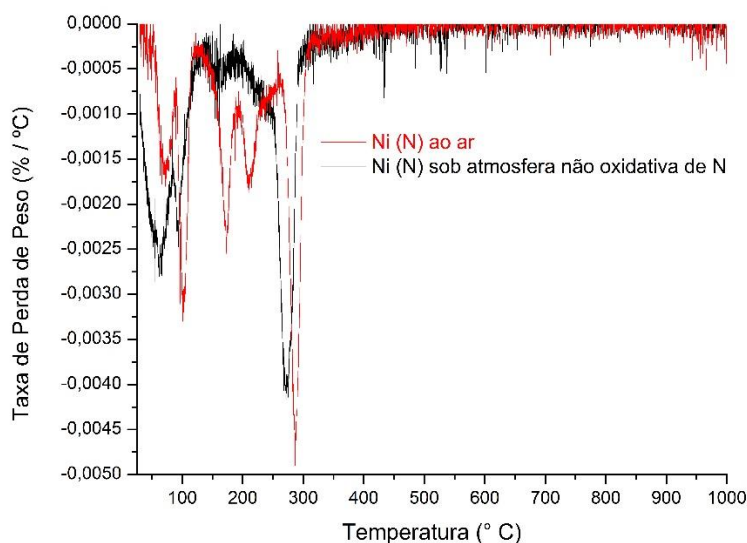


Figura 38 – Representação da Taxa de Perda de Peso do Precursor Ni (N)

Os resultados apresentados em seguida (Fig. 39) focam-se na curva da TGA do precursor preparado com etilenodiamina, Ni (en).

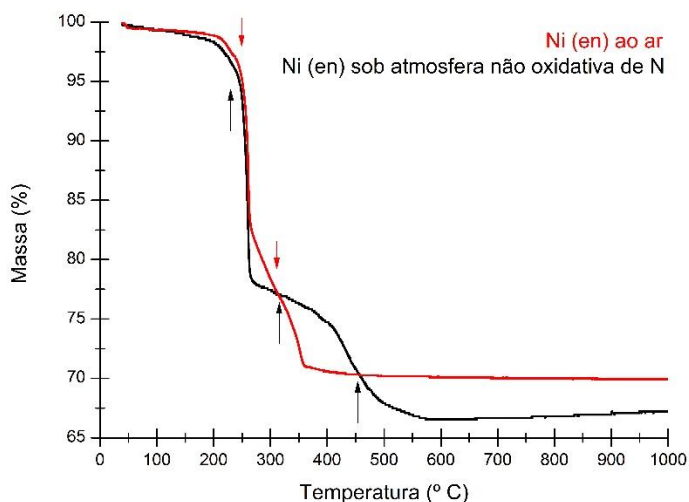
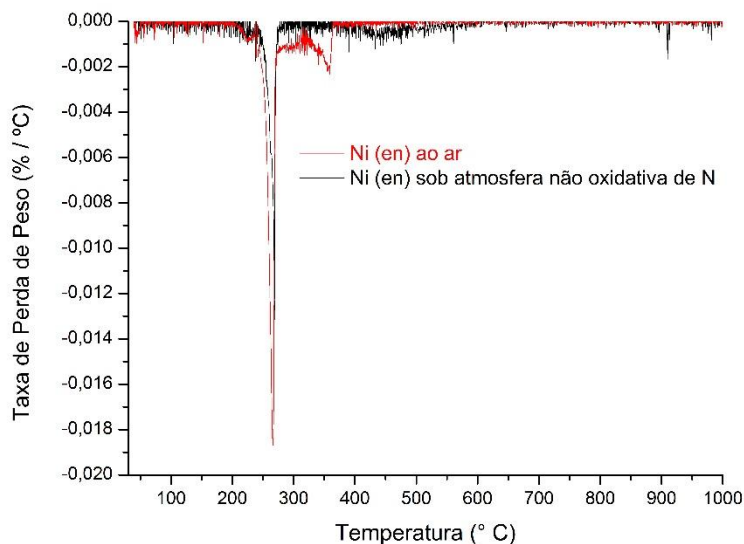


Figura 39 – Curva Termogravimétrica do Precursor Ni (en)

A perda de massa nos dois testes volta a ser bastante semelhante em termos percentuais: 30,1% ao ar e 32,8% na presença de N. Para além disso, estas perdas acontecem a temperaturas inferiores a 500° C na análise feita na presença de azoto, sendo que na análise sem atmosfera inerte se dão apenas até 400° C. Tendo em conta que as percentagens de perda de peso foram maiores que as observadas no caso do precursor Ni (N), esta poderá ser atribuída à perda da água utilizada na solução durante a impregnação, mas também do ião nitrato do complexo utilizado na preparação[53]. Observa-se, no entanto, que esta perda se dá apenas em dois patamares, independentemente da atmosfera utilizada na análise. Tal poderá ser explicado por

uma maior presença de água após a impregnação ou mesmo por uma decomposição do nitrato mais acentuada, ao utilizar este método.

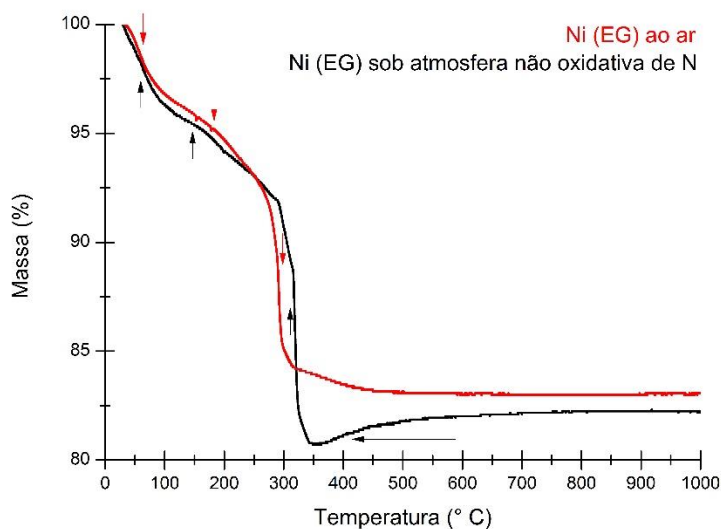
Na figura 40 representa-se a DTG para este precursor.



*Figura 40 – Representação da Taxa de Perda de Peso do Precursor Ni (en)*

De notar que este foi o precursor que mais massa perdeu durante estas análises.

Por fim, apresentam-se os dados da TGA para o último dos precursores preparados, ainda sem qualquer tipo de pré-tratamento: o Ni (EG).

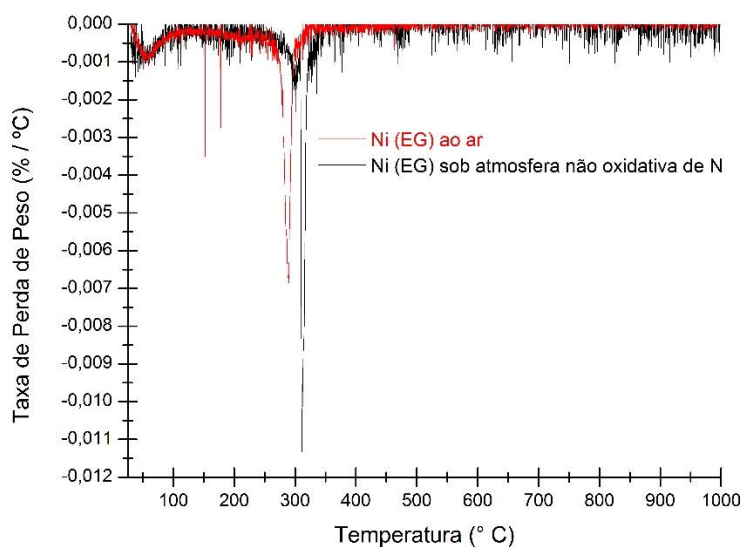


*Figura 41 – Análise Termogravimétrica do Precursor Ni (EG)*

Através da figura 41, pode-se constatar que este foi o precursor que apresentou melhores resultados, uma vez que foi o que perdeu menos massa durante as análises. Ao ar, a

percentagem de massa perdida foi de 16,9% e sob o fluxo do N foi 17,8%. No caso do teste efectuado sob atmosfera oxidativa, a perda maior dá-se até atingir os 300° C e pode ser atribuída à perda de água, mas também de outros compostos provenientes do método de preparação com EG. Na presença de N, observaram-se as mesmas perdas; no entanto, estas acontecem um pouco acima de 300° C e apresentam um fenómeno diferente: depois de perder uma quantidade considerável de amostra, parece formar-se alguma substância acima de 350° C e a massa aumenta até estabilizar a 600° C. Este fenómeno ocorre talvez pela presença de N, formando um composto com o NiO, após a perda do ião nitrato.

A representação da DTG para este precursor apresenta-se em seguida.



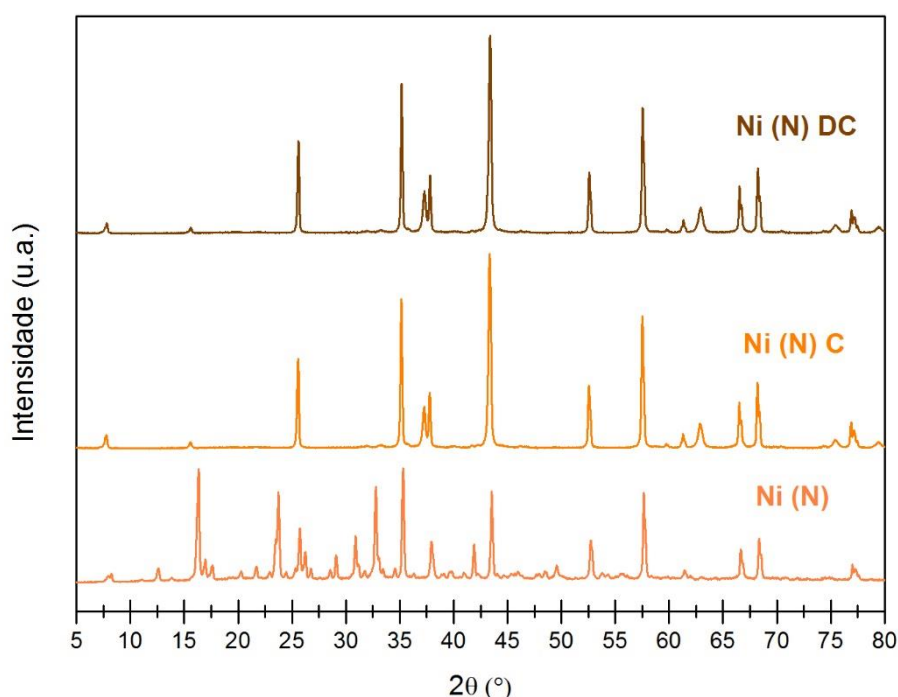
*Figura 42 – Representação da Taxa de Perda de Peso do Precursor Ni (EG)*

Em qualquer um dos três casos, verifica-se que as perdas de massa ocorreram todas até uma temperatura nunca superior a 600° C. Desta forma, com as etapas de calcinação a 650° C levadas a cabo durante o pré-tratamento dos precursores, pôde-se garantir que os catalisadores formados não sofreriam as perdas de massa verificadas nestas análises ao longo das análises seguintes.

## 4.2. Difracção de Raios-X (DRX)

Os resultados das análises de DRX efectuadas são apresentados nas Figs. 43-46.

Analisaram-se os três precursores, Ni (N), Ni (en) e Ni (EG), antes e depois dos dois pré-tratamentos distintos aplicados (séries C e DC). Agruparam-se os três difractogramas de cada precursor obtido segundo o seu método de preparação, de modo a facilitar a leitura dos resultados. Assim, o difractograma que se pode observar em seguida diz respeito ao precursor Ni (N) antes de qualquer tratamento e depois da calcinação, com e sem pré-tratamento de decomposição:



*Figura 43 – Difractograma referente ao precursor Ni (N), antes e depois de calcinação, com e sem decomposição*

Como se pode observar, o precursor sem qualquer tipo de pré-tratamento, identificado na figura 43 como Ni (N), apresenta alguns picos característicos da forma metálica do Ni nos ângulos  $39,3^\circ$  (1 1 0) e  $41,7^\circ$  (0 0 2) [54], ainda que seja com fraquíssima intensidade ou até confundíveis com possíveis sinais de ruído. Para além destes, podem-se observar também picos característicos do NiO, nos ângulos  $32^\circ$  e  $56^\circ$  [55], e ainda em  $43,4^\circ$  (2 0 0) [56,57]. Para valores inferiores a  $35^\circ$  observam-se vários sinais que não dizem respeito nem ao metal nem ao suporte do precursor, sendo que alguns destes poderão ser identificados como picos do  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , como são o caso nos ângulos  $21^\circ$  e  $24,3^\circ$  [58].

Alguns destes picos desaparecem nos difractogramas dos precursores calcinados, das séries C e DC (os dois característicos da forma metálica,  $39,3^\circ$  e  $41,7^\circ$ ; dois do NiO,  $32^\circ$  e  $56^\circ$ ; e os de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $21^\circ$  e  $24,3^\circ$ ). No entanto, um pico intensifica-se: o pico característico do NiO em  $43,4^\circ$ ,

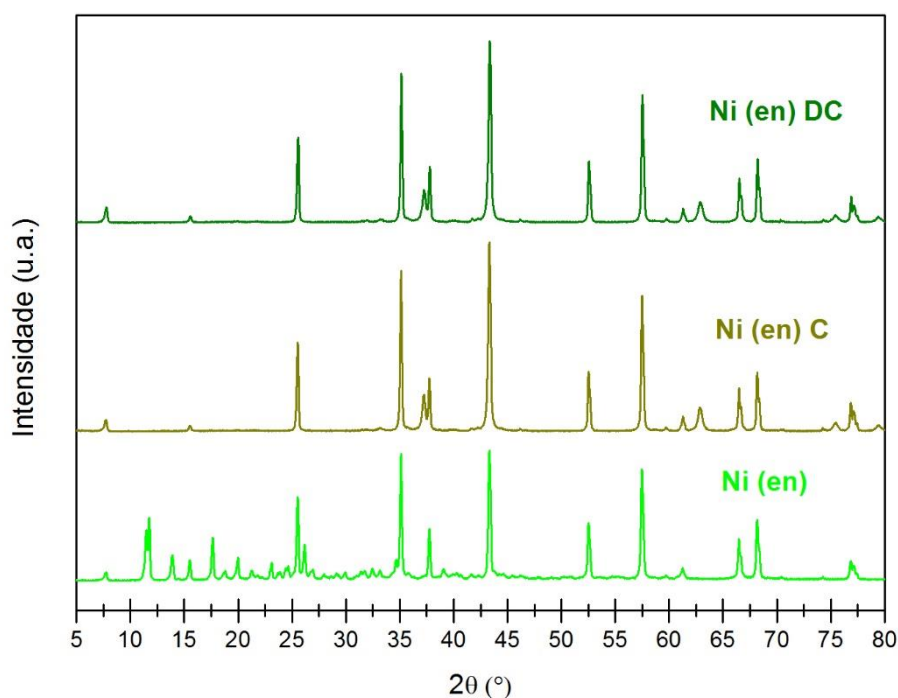
o de maior intensidade em todo o difractograma. Para além deste, surgem outros picos característicos da forma oxidada do metal em  $37^\circ$  (1 1 1),  $63^\circ$  (2 2 0),  $75,5^\circ$  (3 1 1) e  $79,5^\circ$  (2 2 2) [56,57].

No entanto, podem também observar-se picos característicos da  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , especificados em seguida segundo o ângulo e o índice de Miller dos planos cristalinos que representam:  $25,594^\circ$  (0 1 2),  $35,197^\circ$  (1 0 4),  $37,804^\circ$  (1 1 0),  $43,381^\circ$  (1 1 3),  $52,588^\circ$  (0 2 4),  $57,538^\circ$  (1 1 6),  $59,782^\circ$  (2 1 1),  $61,333^\circ$  (0 1 8),  $66,547^\circ$  (2 1 4),  $68,230^\circ$  (1 1 9) e  $76,909^\circ$  (1 1 9) [59–61].

Os dois picos obtidos antes de  $25^\circ$  nos difractogramas das séries C e DC, apesar de não serem tão intensos ou vulgarmente observados, podem ser atribuídos à  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo que alguns autores caracterizam-nos como pertencentes à forma  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e outros à forma  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [62–65].

A ausência de picos característicos do níquel metálico nos difractogramas dos precursores calcinados das séries C e DC poderá indicar a obtenção de uma boa dispersão da fase metálica no suporte.

Na figura 44 representam-se os difractogramas obtidos por DRX do precursor Ni (en), antes e após calcinação, com e sem pré-tratamento de decomposição:



*Figura 44 – Difractograma referente ao precursor Ni (en), antes e depois de calcinação, com e sem decomposição*

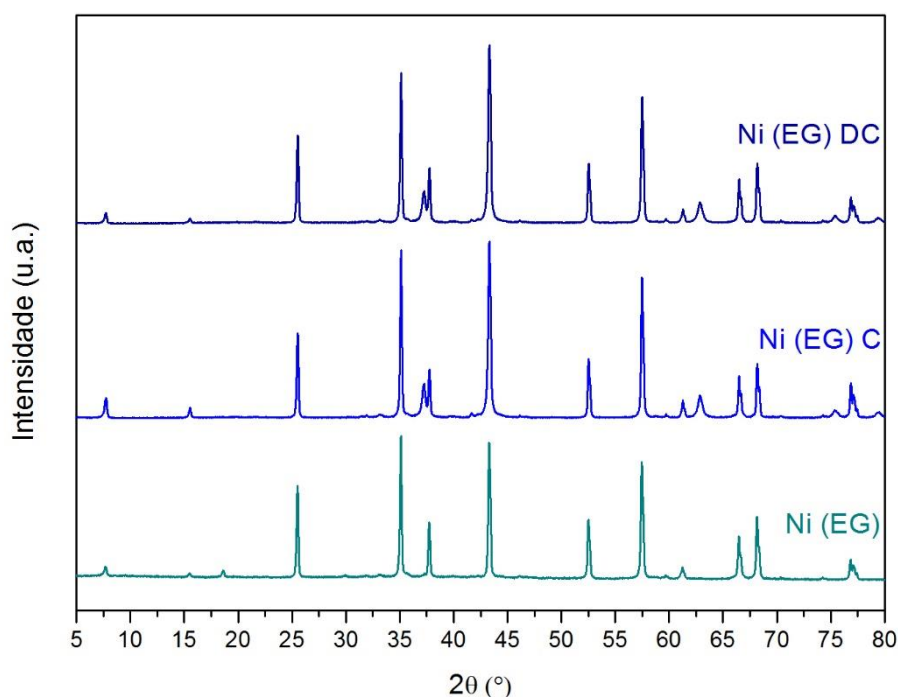
O precursor Ni (en) sem calcinação apresenta alguns picos antes dos  $25^\circ$  que correspondem a picos característicos do suporte mas também de outros componentes. As difracções identificáveis são as seguintes: aos ângulos  $12,3^\circ$ ,  $17,6^\circ$  e  $20,8^\circ$ , poderão corresponder ao composto  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{NiO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [66]; tal como no caso anterior, os picos nos ângulos  $7,5^\circ$  e  $16^\circ$

poderão corresponder à  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , quer na forma  $\alpha$  ou  $\beta$ , como defendem alguns autores[62–65]. Para além destes, em  $43,4^\circ$  pode-se observar um pico característico de  $\text{NiO}$  [56,57].

No caso dos difractogramas correspondentes ao Ni (en) C e Ni (en) DC observam-se, mais uma vez, apenas os picos característicos da forma metálica oxidada,  $\text{NiO}$ [56,57], e do sal precursor,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [59–61], nos mesmos ângulos observados anteriormente. Voltam também a surgir os dois picos identificáveis como fases do suporte, a  $7,5^\circ$  e a  $16^\circ$ , sensivelmente, que aparecem no precursor não calcinado.

Desta forma, verifica-se que possivelmente se obterá boa dispersão da fase metálica no suporte utilizado, já que não se observam picos característicos do níquel metálico nestes difractogramas.

Representam-se na figura 45 os difractogramas obtidos nas análises do precursor Ni (EG) nas mesmas condições:

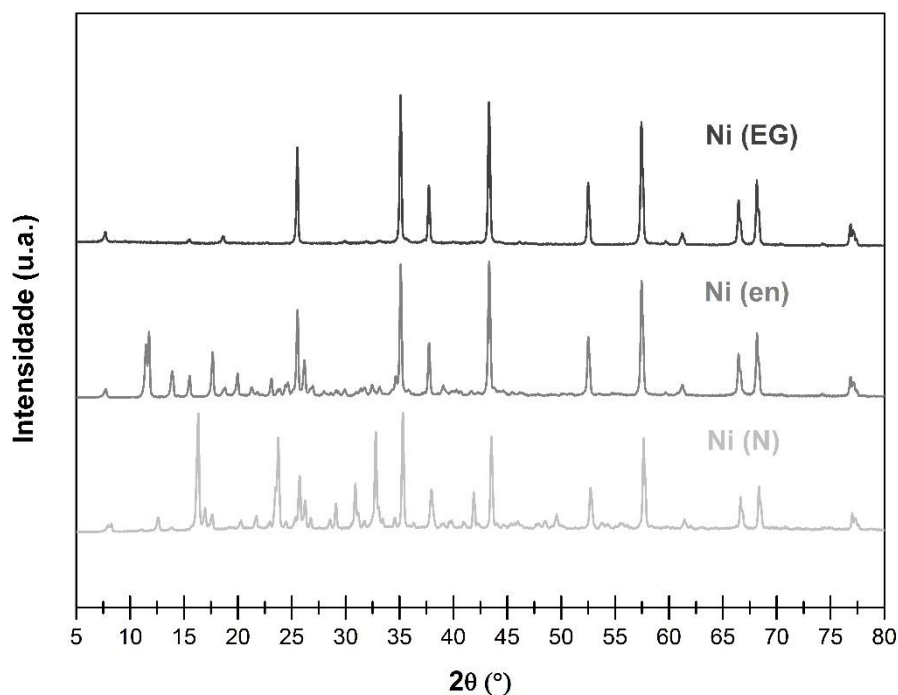


*Figura 45 – Difractograma referente ao precursor Ni (EG), antes e depois de calcinação, com e sem decomposição*

Neste caso, mesmo antes da calcinação, observa-se que o difractograma deste precursor, devido ao método utilizado na sua preparação, já praticamente não apresenta picos para além dos característicos do suporte[59–65], a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , e o pico mais característico do  $\text{NiO}$ , em  $43,4^\circ$  [56,57]. Porém, existem ténues diferenças, como o caso do pico existente no ângulo de  $18^\circ$ , que desaparece com a calcinação, ou os picos que surgem depois desta etapa, como os que se observam nos ângulos de  $37^\circ$ ,  $63^\circ$  e  $75^\circ$ .

Mais uma vez, pode-se afirmar que, devido à análise dos difractogramas, se considera que os catalisadores calcinados das séries C e DC parecem apresentar uma boa dispersão do metal níquel no suporte  $\alpha$ -alumina.

Por fim, é importante também observar as diferenças em termos dos métodos de preparação entre os três precursores diferentes:



*Figura 46 – Difractograma referente aos precursores preparados pelos três métodos distintos*

Através da figura 46, é possível observar que o método de preparação também influencia as fases presentes no difractograma, uma vez que cada um dos precursores foi preparado a partir de uma solução com compostos distintos entre si. Entre as três diferentes preparações utilizadas, nota-se que o método do etilenoglicol é aquele que contribui para a formação de um precursor que apresenta quase exclusivamente picos característicos do suporte,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e da fase activa oxidada, NiO, nos ângulos previamente citados. Com um comportamento contrário, surgem os outros dois precursores, que para além dos picos característicos do suporte e fase activa, apresentam ainda picos representativos de alguns dos compostos a partir dos quais foram obtidos.

Através dos dados obtidos nos difractogramas, foi possível calcular o tamanho médio do cristalito de cada uma das amostras das séries C e DC. Este cálculo foi feito a partir da equação de *Scherrer*, que deriva da Lei de *Bragg*:



$$L = \frac{K \times \lambda}{B(2\theta) \times \cos(\theta)}$$

Equação 20 – Cálculo do tamanho médio do cristalito (Scherrer)

**L** representa o tamanho do cristalito (em *angstroms*, Å), **B(2 $\theta$ )** é a largura do pico analisado a meia altura (em radianos), **K** é uma constante (que pode variar entre 0,9 e 1, dependendo da forma das partículas do cristal; utilizou-se o valor de 0,9 neste trabalho, assumindo a forma esférica das partículas) e  **$\lambda$**  é o comprimento de onda da radiação utilizada (neste caso, a radiação é CuK $\alpha$  e tem um comprimento de onda de 1,540 Å)[19,40,67].

Obtiveram-se os valores de **B(2 $\theta$ )** para cada um dos cinco picos característicos do NiO, em cada uma das seis amostras, e fez-se uma média dos tamanhos de cristalito obtidos, sendo os resultados apresentados na tabela seguinte (Tabela 3):

Tabela 3 – Tamanho médio dos cristalitos, obtido por DRX

| Amostra    | Tamanho médio do cristalito, $L_{\text{médio}}$ (nm) |
|------------|------------------------------------------------------|
| Ni (N) C   | 22,2                                                 |
| Ni (N) DC  | 21,3                                                 |
| Ni (en) C  | 22,0                                                 |
| Ni (en) DC | 20,3                                                 |
| Ni (EG) C  | 20,7                                                 |
| Ni (EG) DC | 20,3                                                 |

Os catalisadores da série DC apresentam um tamanho médio de cristalito inferior aos catalisadores da série C. Em parte, poder-se-á dizer que este resultado era esperado devido à etapa de decomposição por que passaram, com o objectivo de reduzir a sinterização durante a posterior calcinação. À partida, e apesar de se verificarem diferenças mínimas no tamanho médio do cristalito entre séries, dir-se-á que o tratamento parece ter sido adequado para os três catalisadores.

Na tabela 4 apresentam-se as percentagens de redução do tamanho do cristalito de acordo com o pré-tratamento efectuado:

Tabela 4 – Efeito do pré-tratamento no tamanho médio do cristalito,  $L_{\text{médio}}$

| Catalisador | $L_{\text{médio}}$ (nm) | % de redução do $L_{\text{médio}}$ |
|-------------|-------------------------|------------------------------------|
| Ni (N) C    | 22,2                    | -----                              |
| Ni (N) DC   | 21,3                    | 4,3                                |
| Ni (en) C   | 22,0                    | -----                              |
| Ni (en) DC  | 20,3                    | 7,5                                |
| Ni (EG) C   | 20,7                    | -----                              |
| Ni (EG) DC  | 20,3                    | 1,9                                |

Observou-se ainda que o método de preparação também influenciou o tamanho do cristalito dos catalisadores. De acordo com os dados obtidos, a preparação pelo método de suspensão com etilenoglicol foi o que originou cristalitos com dimensões mais reduzidas e com o método convencional obtêm-se cristalitos maiores (Tabela 5):

*Tabela 5 – Efeito da preparação do tamanho médio do cristalito,  $L_{\text{médio}}$*

| <b>Catalisador</b> | <b><math>L_{\text{médio}}</math> (nm)</b> | <b>% de redução do <math>L_{\text{médio}}</math></b> |
|--------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| <b>Ni (N) C</b>    | 22,2                                      | -----                                                |
| <b>Ni (en) C</b>   | 22,0                                      | 1,1                                                  |
| <b>Ni (EG) C</b>   | 20,7                                      | 5,8                                                  |
| <b>Ni (N) DC</b>   | 21,3                                      | -----                                                |
| <b>Ni (en) DC</b>  | 20,3                                      | 4,5                                                  |
| <b>Ni (EG) DC</b>  | 20,3                                      | 4,6                                                  |

#### 4.3. Quimissorção de $H_2$

Em seguida, apresentam-se os resultados obtidos nas análises por quimissorção de  $H_2$  para os seis catalisadores utilizados neste trabalho[39,68]. As isotérmicas obtidas para cada catalisador podem ser consultadas nos anexos, assim como as equações necessárias para efectuar o cálculo das dispersões.

A razão estequiométrica utilizada entre o hidrogénio e o níquel foi de  $H/Ni = 1$ , ou seja, considera-se que cada átomo de H adsorve num átomo de Ni, baseando este facto em vários estudos prévios já elaborados[69].

*Tabela 6 – Resultados da quimissorção total de  $H_2$*

| Catalisador | Quimissorção Total ( $\mu\text{mol/gcat}$ ) | Dispersão (%) (calculada) |
|-------------|---------------------------------------------|---------------------------|
| Ni(N)C      | 2,93                                        | 0,17                      |
| Ni(N)DC     | 4,30                                        | 0,25                      |
| Ni(en)C     | 10,91                                       | 0,64                      |
| Ni(en)DC    | 7,97                                        | 0,46                      |
| Ni(EG)C     | 6,14                                        | 0,36                      |
| Ni(EG)DC    | 3,23                                        | 0,19                      |

Na tabela 6 apresentam-se os resultados da quimissorção total.

Os resultados mostram-se bastante inferiores ao que se esperaria observar, de acordo com alguns estudos anteriores sobre catalisadores de Ni suportados em  $Al_2O_3$ [70–73]. Ainda assim, segundo outros estudos[74], estes resultados seriam esperados, pelo que se procede à análise possível sobre os mesmos. De notar que os valores de dispersão muito reduzidos obtidos nesta análise poderão advir também da utilização da própria  $\alpha$ -alumina, um suporte que apresenta uma dispersão tipicamente baixa, e ainda da temperatura de calcinação elevada aplicada nos pré-tratamentos, de  $650^\circ\text{C}$ , tal como outros autores já tinham observado[27]. Para além destas, existe ainda a hipótese relativa às diferenças dos três métodos de preparação utilizados, nomeadamente pela presença ou não de compostos de carbono nessa preparação.

Os resultados para a quimissorção total não evidenciam uma tendência geral, uma vez que o comportamento dos dois catalisadores preparados pelo método convencional, Ni (N), é o oposto ao observado nos outros quatro catalisadores. Assim, para os catalisadores Ni (N), nota-se que o pré-tratamento de duas etapas, DC, contribui para a formação de um catalisador com uma capacidade de quimissorção de  $H_2$  superior e para um aumento no valor da dispersão. Já nos catalisadores preparados de forma distinta, Ni (en) e Ni (EG), acontece precisamente o contrário: o pré-tratamento de duas etapas afecta negativamente os valores de quimissorção de  $H_2$  e dispersão.

Há que frisar, no entanto, que os catalisadores Ni (en) e Ni (EG) continuam a apresentar melhores resultados em valor absoluto quando comparados aos catalisadores da série Ni (N), apesar do efeito negativo que parece ter o pré-tratamento de duas etapas para os resultados da análise por quimissorção de  $H_2$ .

O catalisador que apresentou o melhor resultado de quimissorção total de  $H_2$  foi o catalisador Ni (en) C e o que apresentou o pior resultado foi o catalisador Ni (N) C.

Na tabela 7 apresentam-se os resultados da quimissorção irreversível de  $H_2$ . Estes obtiveram-se a partir dos mesmos ensaios de onde resultaram os valores para a quimissorção total de  $H_2$ , expostos na tabela 6.

*Tabela 7 – Resultados da quimissorção irreversível de  $H_2$*

| Catalisador | Quimissorção Irreversível ( $\mu\text{mol/gcat}$ ) | Dispersão (%) (calculada) |
|-------------|----------------------------------------------------|---------------------------|
| Ni(N)C      | 0,009                                              | 0,0006                    |
| Ni(N)DC     | 1,78                                               | 0,1051                    |
| Ni(en)C     | 3,92                                               | 0,2312                    |
| Ni(en)DC    | 2,09                                               | 0,1231                    |
| Ni(EG)C     | 1,33                                               | 0,0783                    |
| Ni(EG)DC    | 0,90                                               | 0,0530                    |

Mais uma vez, nota-se a mesma tendência dos resultados que se verificaram para a quimissorção total de  $H_2$ . Os valores de quimissorção e dispersão muito reduzidos em relação ao esperado e as variações distintas entre os catalisadores Ni (N) em relação aos catalisadores Ni (en) e Ni (EG). A quimissorção irreversível de  $H_2$  diminuta já tinha sido observada anteriormente para catalisadores de Ni suportados em  $Al_2O_3$ [72].

A tendência entre os catalisadores em termos dos dois pré-tratamentos distintos, C e DC, mantém-se. O catalisador Ni (N) DC evidenciou melhores resultados, tanto de quimissorção de  $H_2$  como de dispersão, quando comparado com o catalisador Ni (N) C (neste caso em larga escala, visto que a quimissorção irreversível e a dispersão são demasiado reduzidas para ter em conta o resultado). Já nos catalisadores Ni (en) e Ni (EG) observou-se o oposto: a série DC apresentou piores resultados que a série C.

Também é evidente quais são os catalisadores com melhores e piores resultados de quimissorção irreversível de  $H_2$  e dispersão. Tal como anteriormente, o Ni (en) C volta a apresentar os melhores resultados para a quimissorção e dispersão e o Ni (N) C os piores.

De notar ainda que a percentagem de quimissorção irreversível observada é muito reduzida, o que permite explicar a impossibilidade de obtenção de resultados através da técnica de quimissorção por pulsos. A explicação para tal fenómeno poderá talvez estar ligada às interações metal-suporte, que para uma percentagem de Ni de 10% fazem com que a adsorção seja demasiado fraca para o  $H_2$ .

#### 4.4. Erro Experimental

Os valores obtidos para aferir sobre o erro experimental foram calculados com base nos resultados da velocidade de conversão total dos produtos (tabela 8).

Tabela 8 – Resultados da velocidade de conversão total dos produtos nos três testes para determinação do erro experimental

|        | 1º teste                                | 2º teste                                | 3º teste                                |
|--------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| T (K)  | $\ln(-r_A)_{\text{total}}$<br>(mol/g.h) | $\ln(-r_A)_{\text{total}}$<br>(mol/g.h) | $\ln(-r_A)_{\text{total}}$<br>(mol/g.h) |
| 523,15 | -6,291789282                            | -6,198186869                            | -6,674709893                            |
| 524,15 | -6,282349641                            | -6,314861784                            | -6,573871525                            |
| 524,15 | -7,911276973                            | -7,322944061                            | -7,332128586                            |
| 534,15 | -6,046856083                            | -6,181396072                            | -6,489100263                            |
| 534,15 | -6,046672117                            | -6,174440682                            | -6,484964101                            |
| 533,15 | -7,449249252                            | -6,843970436                            | -7,045606658                            |
| 544,15 | -5,856794282                            | -5,914087451                            | -6,211278353                            |
| 544,15 | -5,881667583                            | -5,938237719                            | -6,199567218                            |
| 543,15 | -7,029502783                            | -6,421904217                            | -6,649403731                            |
| 555,15 | -5,797416554                            | -5,650870193                            | -5,893428055                            |
| 554,15 | -5,815404674                            | -5,744141718                            | -5,899919643                            |
| 553,15 | -6,58482681                             | -6,002598635                            | -6,129767325                            |
| 565,15 | -5,595884756                            | -5,420647284                            | -5,577630838                            |
| 565,15 | -5,62392419                             | -5,422955378                            | -5,622764744                            |
| 565,15 | -6,097295038                            | -5,568461216                            | -5,769634332                            |
| 575,15 | -5,40250199                             | -5,10961416                             | -5,250249573                            |
| 574,15 | -5,446500445                            | -5,085063778                            | -5,275614036                            |
| 573,15 | -5,756292559                            | -5,267186249                            | -5,380974599                            |
| 583,15 | -5,213060656                            | -4,806555444                            | -4,974940996                            |
| 583,15 | -5,270035149                            | -4,821119837                            | -5,014066392                            |
| 583,15 | -5,24852371                             | -4,830232582                            | -5,001422754                            |

As linhas preenchidas a azul na tabela anterior representam as injeções realizadas na redução da temperatura (voltas), sendo que as restantes linhas indicam as duas injeções a cada temperatura no aquecimento do reactor (idas).

À primeira vista, e olhando apenas para os resultados acima, nota-se uma maior concordância entre os valores obtidos nos testes 1 e 2. Porém, a partir de certa altura, essa concordância esbate-se e os valores dos testes 1 e 3 tornam-se mais próximos uns dos outros.

Com os cálculos das variáveis necessárias para a quantificação do erro experimental, estas semelhanças ou diferenças podem ser avaliadas de uma forma mais completa.

Na tabela 10 expõem-se os resultados das variáveis mais importantes para a determinação do erro experimental:

*Tabela 9 – Resultados sem transformação para a aferição do erro experimental*

| Pares de testes                     | 1+2   | 2+3    | 1+3    |
|-------------------------------------|-------|--------|--------|
| <b>Resultados sem transformação</b> |       |        |        |
| <b>Mudança na média</b>             | 0,266 | -0,214 | -0,052 |
| <b>Erro Típico</b>                  | 0,188 | 0,067  | 0,236  |
| <b>Correlação de Pearson</b>        | 0,931 | 0,991  | 0,892  |
| <b>ICC</b>                          | 0,933 | 0,991  | 0,897  |

Analisando o erro típico e o coeficiente de correlação intraclases (ICC), é perceptível que a maior concordância se observou entre os testes 2 e 3 (neste caso, quase perfeita segundo o ICC), ao contrário do que se esperaria apenas observando os resultados da tabela 8. Os piores resultados observaram-se para o par de testes 1 e 3, destacando-se um valor de ICC abaixo de 0,9 (embora não seja preocupante em termos de concordância entre testes ou reprodutibilidade dos resultados).

No entanto, estes valores não permitem avaliar com a objectividade necessária o erro experimental. Para o efeito, os resultados em percentagem permitem uma melhor visualização e análise dos erros associados. Desta forma, recorreu-se à transformação dos valores dos testes pela função logarítmica, de modo a obter os resultados a seguir expostos (tabela 10):

*Tabela 10 – Resultados com transformação para a aferição do erro experimental*

| Pares de testes                      | 1+2    | 2+3   | 1+3   |
|--------------------------------------|--------|-------|-------|
| <b>Resultados com transformação</b>  |        |       |       |
| <b>Mudança na média (%)</b>          | -4,450 | 3,650 | 0,876 |
| <b>Erro Típico em Coef. Var. (%)</b> | 3,056  | 1,003 | 3,817 |
| <b>Correlação de Pearson</b>         | 0,931  | 0,993 | 0,897 |
| <b>ICC</b>                           | 0,937  | 0,993 | 0,901 |

Através destes resultados, é possível mais uma vez concluir que as maiores concordâncias se verificaram entre os testes 2 e 3, sendo que o coeficiente de variação (representação do erro típico, em percentagem) entre os dois foi de, aproximadamente, 1% apenas. Analisando o valor do ICC, também se pode observar uma relação de resultados quase perfeita entre estes dois testes. O maior coeficiente de variação verificou-se entre os testes 1 e 3, ainda que tenha sido relativamente reduzido (aproximadamente 4%). O mesmo par de testes apresentou um valor inferior de ICC mas, ainda assim, acima de 0,9.

Desta forma, e uma vez que não foram verificados coeficientes de variação superiores a 5% nem valores de ICC inferiores a 0,8, é possível concluir que o erro experimental associado às experiências efectuadas não influenciará de forma significativa os resultados obtidos.

#### **4.5. Testes Catalíticos**

Nesta etapa do trabalho é necessário referir que se observaram diferenças relativamente às duas análises efectuadas, GC e Micro GC.

Na análise por GC só foi possível a identificação de três compostos distintos, sendo um deles o reagente, ciclohexano, e os dois restantes produtos de duas reacções possíveis. Observou-se o benzeno, produto obtido pela reacção de desidrogenação do ciclohexano, e também o n-hexano, este obtido pela reacção de hidrogenólise. Estes resultados estão de acordo com os observados anteriormente por *Blakely, D. & Somorjai, G.*[5] em superfícies de platina.

Na análise por Micro GC, foi possível a observação de vários produtos obtidos pela reacção de hidrogenólise para além do n-hexano, como já relatado por outros autores[4,25,27], nomeadamente todos os hidrocarbonetos com número de carbonos inferior a seis: metano, etano, propano, butano e pentano. Nesta análise, observaram-se igualmente o reagente, ciclohexano, e também o produto da reacção de desidrogenação, o benzeno. Para além destes, pôde-se observar uma quantidade de  $H_2$  significativa, originada pela quantidade de gás utilizada no arrasto do ciclohexano e também como produto da reacção de desidrogenação.

Verificaram-se algumas diferenças nos rendimentos obtidos para cada uma das duas reacções observadas, desidrogenação e hidrogenólise, mediante a análise utilizada, GC ou Micro GC.

#### **Análise por GC**

A partir desta análise, obtiveram-se resultados de velocidade de conversão para as reacções de desidrogenação e hidrogenólise, assim como as respectivas energias de activação para cada catalisador e os rendimentos para cada uma das reacções. As velocidades de conversão foram representadas graficamente utilizando a Lei de Arrhenius. Nestes gráficos o catalisador Ni (N) C foi utilizado como padrão comparativo, uma vez que foi elaborado pelo método convencional de preparação de catalisadores como descrito no Capítulo 3.

De modo a facilitar a análise dos resultados, são analisados primeiro os efeitos dos dois pré-tratamentos distintos realizados nos precursores preparados (**C** e **DC**), e em seguida o efeito dos três métodos de preparação utilizados (**N**, **en** e **EG**).

### Influência do pré-tratamento nos catalisadores Ni (N)

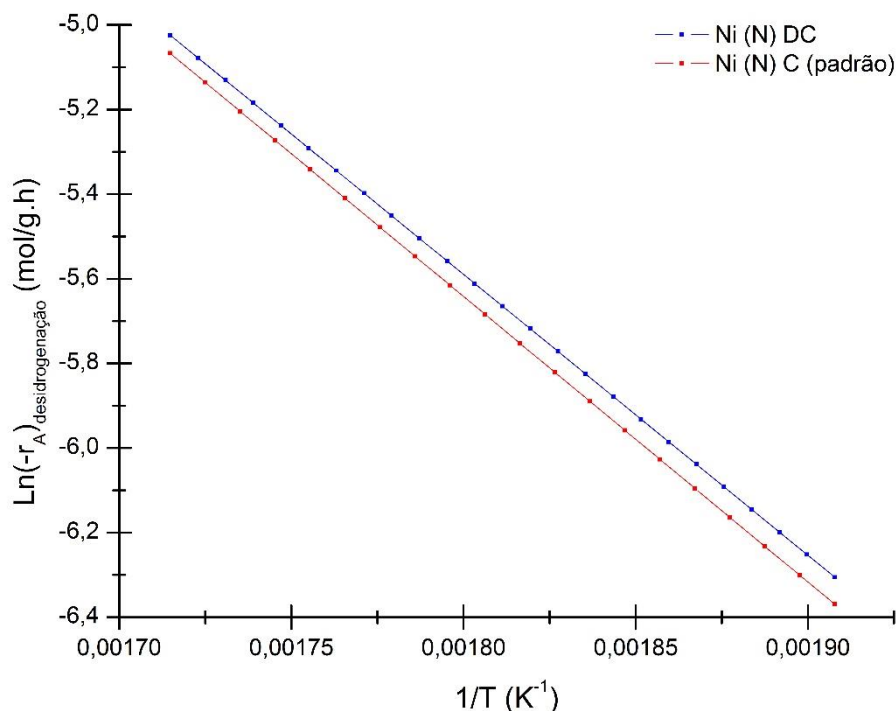


Figura 47 – Representação de Arrhenius para a desidrogenação dos catalisadores Ni (N)

A figura 47 ilustra o comportamento na reacção de desidrogenação dos catalisadores preparados pelo método convencional de ambas as séries, C e DC. De notar que o catalisador Ni (N) DC possui uma velocidade de desidrogenação superior à do catalisador Ni (N) C em toda a gama de temperaturas da análise.

Escolheu-se uma temperatura de referência de 270°C, de modo a comparar as velocidades de desidrogenação sem qualquer transformação logarítmica como a utilizada nos gráficos de Arrhenius. Esta temperatura de referência será também utilizada posteriormente ao analisar os resultados da hidrogenólise, TOF e da selectividade de cada produto.

Tabela 11 – Resultados da desidrogenação dos catalisadores Ni (N)

| Catalisador | <sup>a</sup> $-r_{A_{desidrogenação}}^{270^{\circ}C}$ (mol/g.h) | <sup>a</sup> $E_{act.desidrogenação}$ (kJ/g.h) |
|-------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Ni(N)C      | 2,55E-03                                                        | 70,02                                          |
| Ni(N)DC     | 2,70E-03                                                        | 70,12                                          |

<sup>a</sup> As reacções de desidrogenação e hidrogenólise foram efectuadas num reactor de quartzo sem bulbo, a temperaturas entre os 250 e os 310°C, utilizando um caudal de H<sub>2</sub> de 100mL/min para arrastar o reagente, ciclohexano, perfazendo uma razão H<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> = 13,2. (esta notação é utilizada até ao fim do Capítulo 4)

Observando os resultados na tabela 11, torna-se perceptível que a energia de activação para a desidrogenação do catalisador da série DC é equivalente à do catalisador da série C, sendo a diferença muito pequena.



Quanto à velocidade de desidrogenação, nota-se que os valores são superiores para o catalisador previamente submetido a decomposição e calcinação, quando comparado ao catalisador apenas calcinado. Os valores obtidos traduzem uma diferença entre séries de cerca de 5,9%.

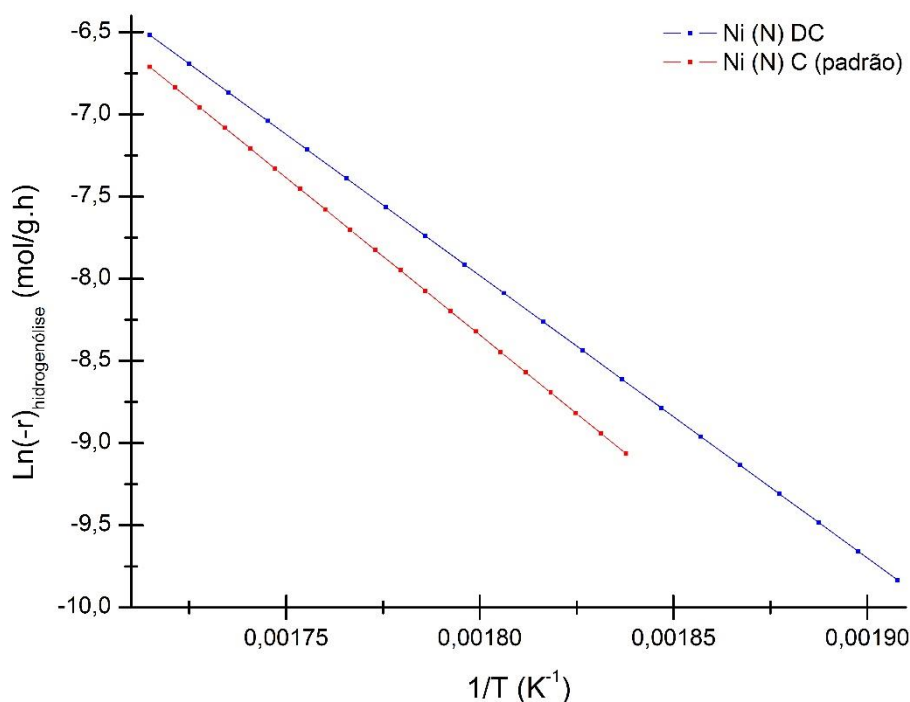


Figura 48 – Representação de Arrhenius para a hidrogenólise dos catalisadores Ni (N)

Para a reacção de hidrogenólise, o comportamento dos catalisadores mostra-se algo diferente. O catalisador submetido apenas à etapa de calcinação não demonstra qualquer actividade a temperaturas inferiores a 270°C. A essa temperatura e a temperaturas superiores exibe alguma actividade, ainda que inferior à observada para o catalisador Ni (N) DC. A diferença entre os dois catalisadores parece esbater-se à medida que a temperatura aumenta, ainda que o catalisador submetido a decomposição e calcinação tenha apresentado uma velocidade de conversão para a hidrogenólise superior em toda a gama de temperaturas estudadas (tabela 12).

Tabela 12 – Resultados da hidrogenólise nos catalisadores Ni (N)

| Catalisador | <sup>a</sup> $-r_{A_{hidrogenólise}}^{270^{\circ}C}$ (mol/g.h) | <sup>a</sup> $E_{act.hidrogenólise}$ (kJ/g.h) |
|-------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Ni(N)C      | 1,20E-04                                                       | 180,73                                        |
| Ni(N)DC     | 1,59E-04                                                       | 182,45                                        |

A energia de activação para esta reacção, em comparação com a desidrogenação, é mais que duas vezes superior para ambos os catalisadores. No entanto, observa-se que a diferença entre as energias de activação entre catalisadores para esta reacção em questão é mínima, tal como observado na reacção de desidrogenação.

A velocidade da reacção de hidrogenólise é maior para o catalisador Ni (N) DC em relação ao catalisador Ni (N) C, aqui numa ordem de grandeza superior ao observado na desidrogenação. Neste caso, o valor observado para o catalisador submetido a decomposição é cerca de 32,5% maior que o valor resultante para o catalisador apenas calcinado (Fig. 49).

#### Influência do pré-tratamento nos catalisadores Ni (en)

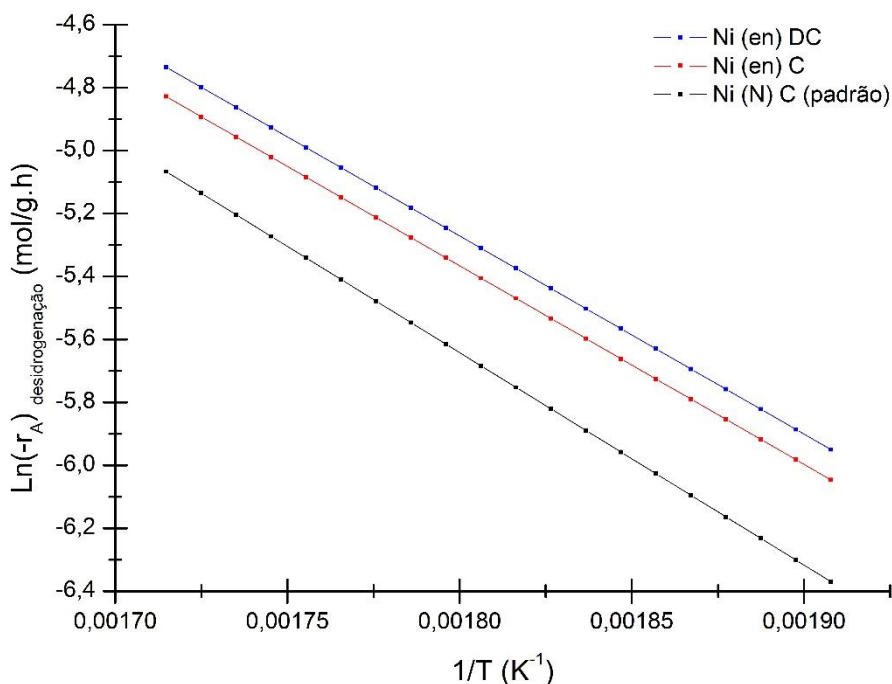


Figura 49 – Representação de Arrhenius para a desidrogenação dos catalisador Ni (en)

Na figura 49, para além dos catalisadores preparados pelo método com etilenodiamina, representa-se também o catalisador Ni (N) C como grau de comparação.

Observaram-se maiores velocidades para os catalisadores Ni (en) em relação ao catalisador padrão, no que refere aos valores da velocidade de desidrogenação. Entre os catalisadores Ni (en) C e Ni (en) DC, o segundo, submetido à etapa de decomposição, apresenta uma velocidade de reacção superior, tal como se observou com os catalisadores Ni (N) descritos anteriormente. De realçar que esta superioridade é menos evidente do que a que se observa pelo catalisador Ni (en) C em relação ao catalisador Ni (N) C. Em ambos os casos porém, esta vantagem observa-se ao longo de todo o ensaio, para todas as temperaturas (tabela 13).

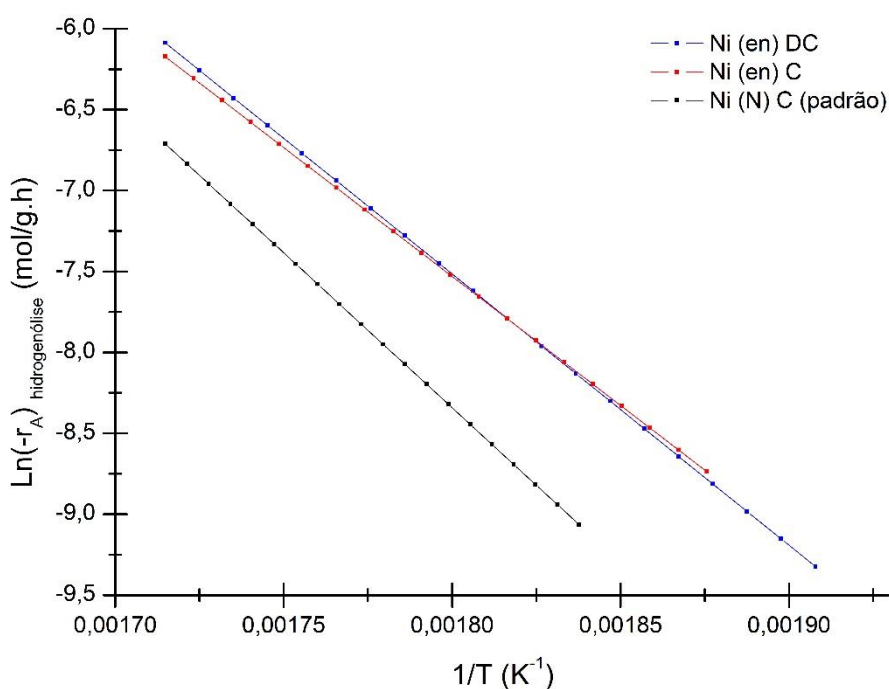
Tabela 13 – Resultados da desidrogenação nos catalisadores Ni (en)

| Catalisador | <sup>a</sup> $-r_{A_{desidrogenação}}^{270^{\circ}C}$ (mol/g.h) | <sup>a</sup> $E_{act.desidrogenação}$ (kJ/g.h) |
|-------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Ni(N)C      | 2,55E-03                                                        | 70,02                                          |
| Ni(en)C     | 3,59E-03                                                        | 66,27                                          |
| Ni(en)DC    | 3,89E-03                                                        | 65,54                                          |

O melhor desempenho dos catalisadores Ni (en) traduz-se numa energia de activação inferior quando comparados ao catalisador padrão, ainda que esta diferença não seja muito acentuada. Entre os catalisadores Ni (en) C e Ni (en) DC a diferença é desprezável.

Relativamente à velocidade da reacção de desidrogenação, nota-se uma diferença entre os catalisadores Ni (en) das duas séries distintas. Para o catalisador previamente submetido a decomposição para além de calcinação, foi obtida uma velocidade de conversão 8,4% superior à do catalisador Ni (en) C.

Estes resultados vão de encontro aos que já se tinham observado para os catalisadores Ni (N). Comparando, sobre o catalisador Ni (en) DC verificou-se uma velocidade de desidrogenação cerca de 52,6% superior à obtida sobre o catalisador Ni (N) C.



*Figura 50 – Representação de Arrhenius para a hidrogenólise dos catalisadores Ni (en)*

Na reacção de hidrogenólise (Fig. 50) volta a verificar-se uma grande diferença na velocidade de reacção entre o catalisador utilizado como padrão e os catalisadores Ni (en). No entanto, entre o Ni (en) C e Ni (en) DC a diferença observada é mínima, apesar de se notarem algumas nuances de acordo com as temperaturas de análise. A temperaturas inferiores a 280°C, o catalisador apenas calcinado apresenta uma velocidade de reacção superior, ainda que a diferença seja mínima e não apresente actividade alguma à temperatura de 250°C. A partir de 280°C, o catalisador Ni (en) DC revela uma velocidade de hidrogenólise maior até à temperatura máxima analisada, 310°C.

Tabela 14 – Resultados da hidrogenólise nos catalisadores Ni (en)

| Catalisador | <sup>a</sup> $-r_{A_{hidrogenólise}}^{270^{\circ}C}$ (mol/g. h) | <sup>a</sup> $E_{act.hidrogenólise}$ (kJ/g. h) |
|-------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Ni(N)C      | 1,20E-04                                                        | 180,73                                         |
| Ni(en)C     | 2,82E-04                                                        | 165,37                                         |
| Ni(en)DC    | 2,72E-04                                                        | 166,28                                         |

Tal como para a reacção de desidrogenação, as energias de activação dos catalisadores Ni (en) obtidas para a reacção de hidrogenólise são praticamente iguais (tabela 14). Comparadas com a obtida para o catalisador padrão Ni (N) C, observa-se que são inferiores. De realçar que, mais uma vez, as energias de activação para esta reacção são mais de duas vezes superiores às obtidas para a reacção de desidrogenação.

A 270°C, observa-se uma superiodade no valor da velocidade da hidrogenólise para o catalisador Ni (en) C, ainda que mínima (cerca de 3,7% superior), em relação ao catalisador submetido a etapa de decomposição, Ni (en) DC.

Comparando o catalisador com a velocidade de hidrogenólise mais elevada a 270°C, Ni (en) C, com o catalisador padrão, Ni (N) C, observa-se um crescimento de 135% para o catalisador preparado através do método com etilenodiamina.

De notar que, neste caso dos catalisadores Ni (en), a diferença entre os catalisadores com diferentes pré-tratamentos, C e DC, parece não ser suficientemente distinta para que os resultados difiram entre ensaios catalíticos.

### Influência do pré-tratamento nos catalisadores Ni (EG)

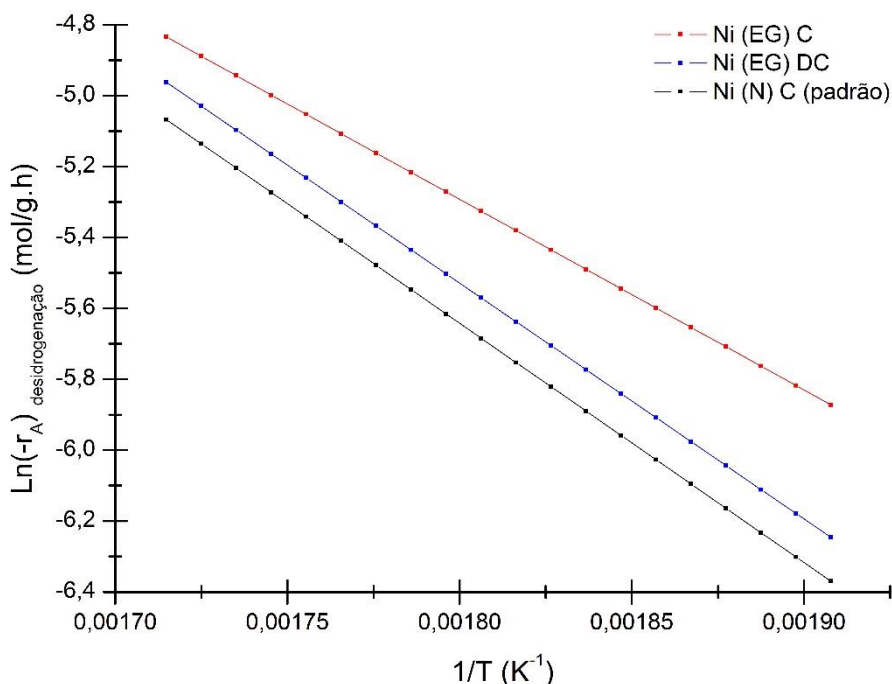


Figura 51 – Representação de Arrhenius para a desidrogenação dos catalisadores Ni (EG)

Para os catalisadores preparados pelo método com etilenoglicol, observa-se um comportamento na reacção de desidrogenação oposto ao que foi observado com os outros métodos de preparação (Fig. 51).

O catalisador submetido ao pré-tratamento de decomposição e calcinação traduz uma velocidade de desidrogenação inferior à do catalisador apenas submetido à etapa de calcinação, sendo que essa diferença é maior a temperaturas mais baixas e vai-se anulando à medida que a temperatura aumenta. Comparando com o catalisador padrão, ambos os catalisadores Ni (EG) apresentam uma velocidade de desidrogenação superior em toda a gama de temperaturas do teste catalítico.

Tabela 15 – Resultados da desidrogenação nos catalisadores Ni (EG)

| Catalisador | <sup>a</sup> $-r_{A_{desidrogenação}}^{270^{\circ}C}$ (mol/g.h) | <sup>a</sup> $E_{act.desidrogenação}$ (kJ/g.h) |
|-------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Ni(N)C      | 2,55E-03                                                        | 70,02                                          |
| Ni(EG)C     | 4,00E-03                                                        | 61,84                                          |
| Ni(EG)DC    | 2,98E-03                                                        | 66,99                                          |

O catalisador da série C é o que apresenta uma energia de activação para a desidrogenação menor de entre os três catalisadores analisados. Ambos os catalisadores Ni (EG) possuem energias de activação para esta reacção inferiores à observada no catalisador padrão.

Para além disso, observa-se que o catalisador Ni (EG) C é aquele que apresenta uma maior velocidade de desidrogenação à temperatura de 270°C, seguindo-se o catalisador com etapa de

decomposição, Ni (EG) DC, e logo de seguida o catalisador padrão, Ni (N) C. O valor da velocidade de desidrogenação do Ni (EG) C é 34,2% superior à do Ni (EG) DC e 56,9% à do catalisador padrão.

Esta é a maior diferença observada entre as velocidades de desidrogenação entre catalisadores preparados pelo mesmo método mas submetidos a pré-tratamentos diferentes (Fig. 52).

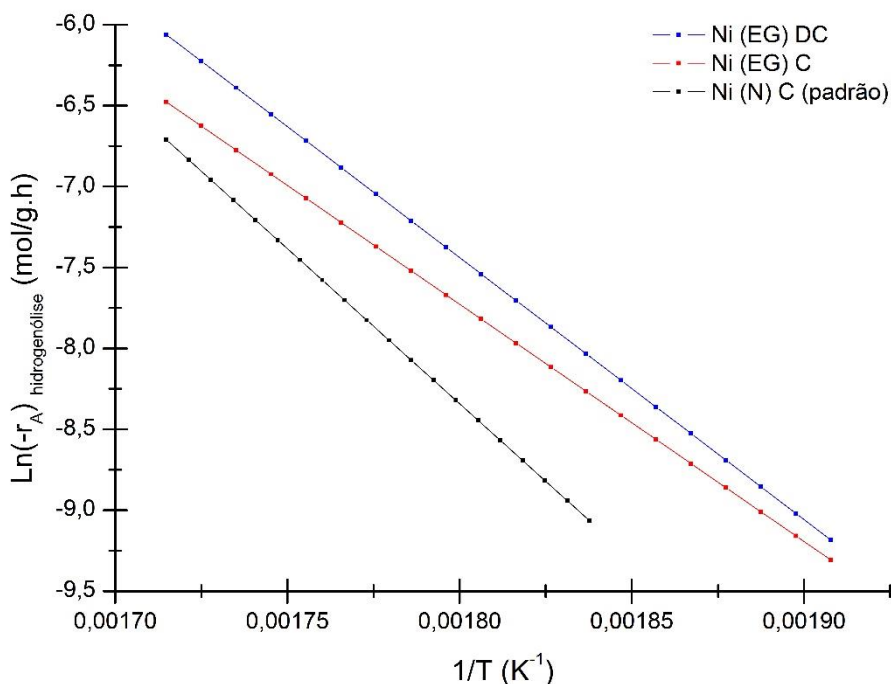


Figura 52 – Representação de Arrhenius para a hidrogenólise dos catalisadores Ni (EG)

Ao contrário do que acontece com a reacção de desidrogenação, na reacção de hidrogenólise o pré-tratamento com decomposição e calcinação parece melhorar a sua performance. Pode-se observar que o catalisador Ni (EG) DC possui velocidades de hidrogenólise superiores, a todas as temperaturas, quando comparado com o catalisador Ni (EG) C, sendo que essa diferença vai aumentando com a temperatura.

Comparando estes dois catalisadores com o padrão, Ni (N) C, observa-se que as suas velocidades de reacção são superiores em toda a gama de temperaturas do ensaio catalítico, sendo que essa diferença se esbate minimamente com o aumento da temperatura.

Tabela 16 – Resultados da hidrogenólise nos catalisadores Ni (EG)

| Catalisador | <sup>a</sup> $-r_{A_{hidrogenólise}}^{270^{\circ}C}$ (mol/g.h) | <sup>a</sup> $E_{act.hidrogenólise}$ (kJ/g.h) |
|-------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Ni(N)C      | 1,20E-04                                                       | 180,73                                        |
| Ni(EG)C     | 2,48E-04                                                       | 163,03                                        |
| Ni(EG)DC    | 3,23E-04                                                       | 167,90                                        |

Mais uma vez, obtiveram-se energias de activação para a reacção de hidrogenólise mais de duas vezes superiores às observadas para a reacção de desidrogenação, tal como aconteceu nos resultados observados anteriormente (tabela 16). A diferença entre os catalisadores Ni (EG) não é desprezável, sendo que o catalisador com a maior velocidade de hidrogenólise é também aquele que apresenta uma energia de activação para a reacção em questão superior, Ni (EG) DC. Ainda assim, ambos os valores são inferiores ao observado para o catalisador padrão.

Relativamente à velocidade da reacção de hidrogenólise, como já foi dito, para o catalisador submetido à etapa de decomposição obteve-se um valor claramente superior, quando comparado aos outros dois catalisadores presentes nesta análise: cerca de 30,2% maior que a do Ni (EG) C e 169% superior à do Ni (N) C.

Desta forma, é possível distinguir diferentes comportamentos entre catalisadores submetidos aos dois pré-tratamentos distintos, para cada uma das reacções.

Para a desidrogenação, os catalisadores preparados pelos métodos convencional e etilenodiamina, Ni (N) e Ni (en), mostraram melhorias quando submetidos ao pré-tratamento constituído por duas etapas, decomposição e calcinação, quando comparado com os catalisadores apenas submetidos a calcinação. No caso dos catalisadores preparados pelo método do etilenoglicol, Ni (EG), essa melhoria não foi observada para a reacção de desidrogenação, antes pelo contrário.

Para a reacção de hidrogenólise, de um modo geral todos os catalisadores melhoraram a sua performance quando submetidos às duas etapas, decomposição e calcinação. A excepção foram talvez os catalisadores preparados pelo método de etilenodiamina, uma vez que essa melhoria só foi observada para temperaturas a partir de 280°C.

No que diz respeito à energia de activação, a única tendência observável é o aumento desta nos catalisadores submetidos à etapa de decomposição, mais propriamente nos catalisadores preparados pelo método do etilenoglicol, Ni (EG), nas duas reacções, mas também nas reacções de hidrogenólise dos catalisadores preparados pelos restantes dois métodos, Ni (N) e Ni (en). Nas reacções de desidrogenação essa diferença é mínima ou inexistente.

Quanto aos valores das velocidades de reacção à temperatura de referência 270°C, observa-se que as diferenças entre séries C e DC são maiores e mais perceptíveis nos catalisadores preparados pelo método convencional e etilenoglicol. Estas diferenças observam-se em ambas as reacções, embora o efeito se note mais na reacção de hidrogenólise. Nos catalisadores Ni (en), as diferenças observadas podem ser consideradas como mínimas ou desprezáveis, levando a crer que um pré-tratamento com etapa de decomposição não tem qualquer efeito benéfico na actividade catalítica neste caso.

### Influência da preparação nos catalisadores calcinados

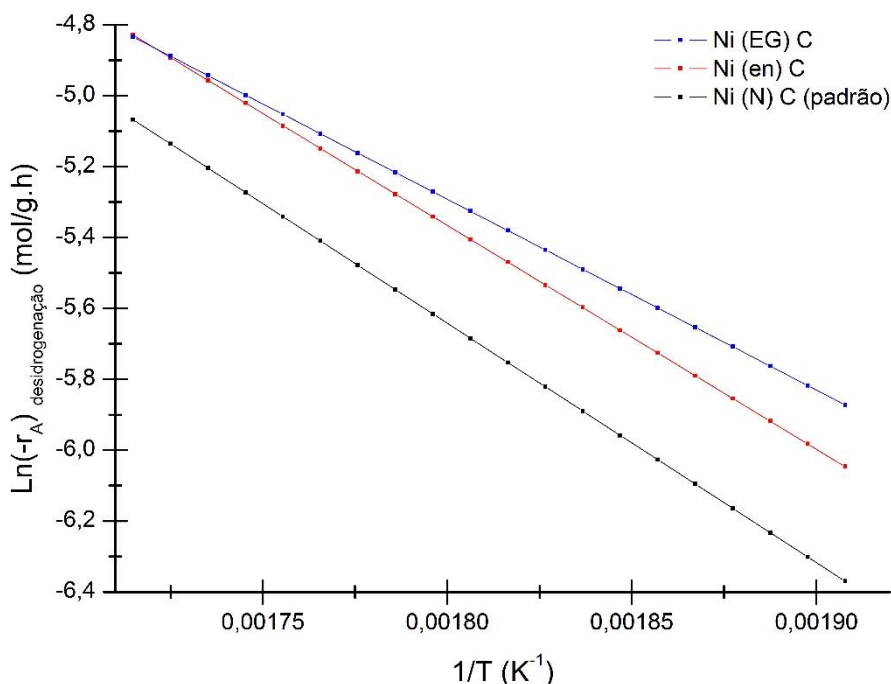


Figura 53 – Representação de Arrhenius para a desidrogenação dos catalisadores da série C

Na figura 53 apresenta-se uma comparação entre os métodos de preparação utilizados nos catalisadores apenas submetidos a uma etapa de calcinação durante o pré-tratamento.

Para a reacção de desidrogenação, observa-se que o catalisador preparado pelo método do etilenoglicol apresenta uma velocidade de conversão de desidrogenação superior à do catalisador Ni (en) C. No entanto, essa diferença é anulada com o aumento da temperatura, acabando por se igualar a 310°C. Ambos os catalisadores citados apresentam uma superioridade em relação ao catalisador preparado pelo método convencional, sem diferenças observáveis a todas as temperaturas estudadas.

Tabela 17 – Resultados da desidrogenação nos catalisadores da série C

| Catalisador | <sup>a</sup> $-r_{A_{desidrogenação}}^{270^{\circ}C}$ (mol/g.h) | <sup>a</sup> $E_{act.desidrogenação}$ (kJ/g.h) |
|-------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Ni(N)C      | 2,55E-03                                                        | 70,02                                          |
| Ni(en)C     | 3,59E-03                                                        | 66,27                                          |
| Ni(EG)C     | 4,00E-03                                                        | 61,84                                          |

Pela análise das energias de activação para a reacção de desidrogenação (tabela 17), é perceptível que o catalisador Ni (EG) C é também aquele que melhor se comporta, uma vez que possui  $E_{act.}$  inferior. O catalisador Ni (N) C exibe pior performance, uma vez que a energia de activação para esta reacção é superior.

Analisando os valores da velocidade de desidrogenação à temperatura de referência, a ordem entre os catalisadores mantém-se, Ni (EG) C > Ni (en) C > Ni (N) C. No entanto, há que frisar



que a diferença entre os dois melhores catalisadores é menos significativa do que a observada entre os catalisadores Ni (en) C e Ni (N) C. Note-se que o catalisador preparado pelo método do etilenoglicol possui uma velocidade de conversão para a desidrogenação 56,9% superior à do catalisador preparado pelo método convencional.

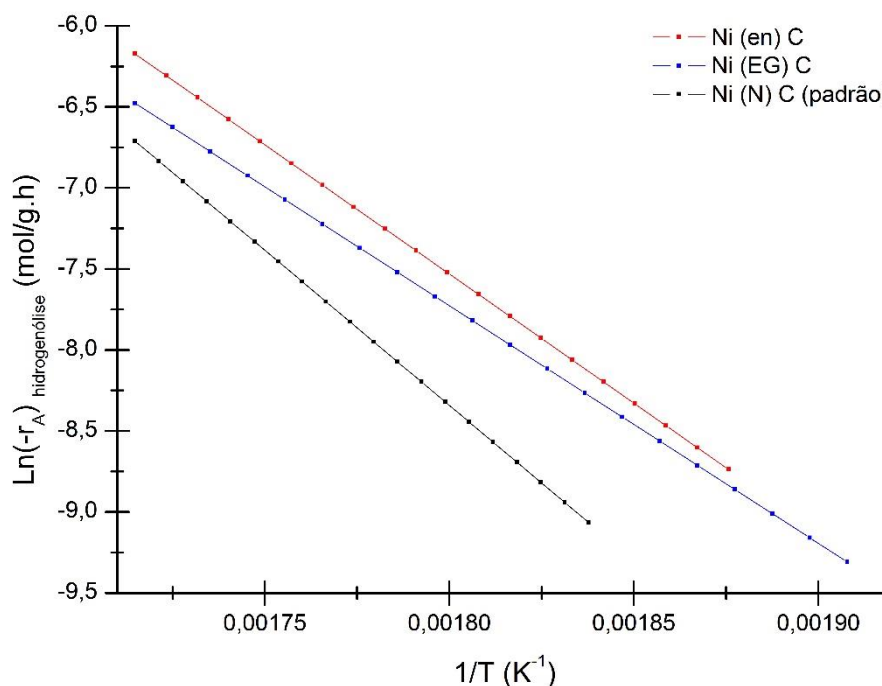


Figura 54 – Representação de Arrhenius para a hidrogenólise dos catalisadores da série C

Para a reacção de hidrogenólise, os resultados obtidos diferem em parte com os observados para a reacção de desidrogenação (Fig. 54). Apesar da ausência de actividade a 250°C, o catalisador preparado pelo método de etilenodiamina é o que apresenta a maior velocidade de conversão reacçãoal para todas as temperaturas. Quando comparado com o catalisador Ni (EG) C, verifica-se que essa diferença aumenta à medida que se eleva a temperatura até ao valor máximo do teste catalítico, 310°C.

O catalisador preparado pelo método convencional é o que possui a menor velocidade de conversão para a hidrogenólise. Ainda assim, à medida que a temperatura aumenta, a diferença para o catalisador Ni (EG) C vai-se esbatendo até 310°C, a temperatura final do teste.

Tabela 18 – Resultados da hidrogenólise nos catalisadores da série C

| Catalisador | <sup>a</sup> $-r_{A_{hidrogenólise}}^{270^{\circ}C}$ (mol/g.h) | <sup>a</sup> $E_{act.hidrogenólise}$ (kJ/g.h) |
|-------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Ni(N)C      | 1,20E-04                                                       | 180,73                                        |
| Ni(en)C     | 2,82E-04                                                       | 165,37                                        |
| Ni(EG)C     | 2,48E-04                                                       | 163,03                                        |

A mesma tendência nas energias de activação da reacção de hidrogenólise volta a verificar-se, sendo que, por ordem crescente dos valores observados, mantém-se Ni (EG) C < Ni (en) C < Ni (N) C (tabela 18). De notar que, regra geral, para esta reacção a energia de activação é cerca de 100 a 110 kJ/g.h superior, quando comparada com a reacção de desidrogenação.

Em contrapartida, a 270°C as velocidades de conversão observadas para a hidrogenólise são bastante inferiores às da reacção de desidrogenação. O padrão, esse, também difere, sendo que o catalisador com a melhor performance é o Ni (en) C, com um valor 13,7% superior ao observado para o catalisador Ni (EG) C e 107% superior ao observado para o catalisador Ni (N) C.

#### Influência da preparação nos catalisadores com etapa de decomposição e calcinação

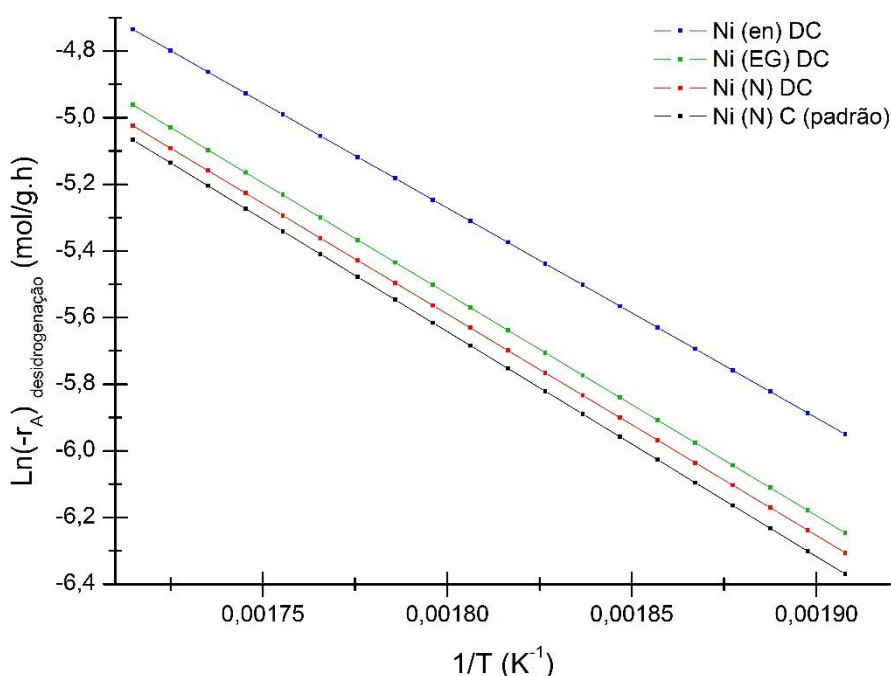


Figura 55 – Representação de Arrhenius para a desidrogenação dos catalisadores da série DC

Para os catalisadores submetidos à etapa de decomposição anterior à calcinação, o efeito da preparação que se observa na reacção de desidrogenação é distinto (Fig. 55). Numa primeira observação, todas as rectas representadas como os quatro catalisadores são aproximadamente paralelas entre si, o que corresponde a dizer que o comportamento dos mesmos se mantém ao longo de todo o ensaio, sendo que o aumento da velocidade de conversão é proporcional ao aumento da temperatura.

Tendo em conta o valor absoluto da velocidade de conversão da desidrogenação para cada catalisador, aquele que apresenta um valor superior, bem destacado dos restantes, é o catalisador Ni (en) DC. Em seguida observa-se, por ordem decrescente de velocidade de conversão, os catalisadores Ni (EG) DC e Ni (N) DC.

O catalisador tomado como padrão, Ni (N) C, é aquele que apresenta a menor velocidade de conversão para a reacção de desidrogenação.

Tabela 19 – Resultados da desidrogenação nos catalisadores da série DC

| Catalisador | <sup>a</sup> $-r_{A_{desidrogenação}}^{270^{\circ}C}$ (mol/g. h) | <sup>a</sup> $E_{act.desidrogenação}$ (kJ/g. h) |
|-------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Ni(N)C      | 2,55E-03                                                         | 70,02                                           |
| Ni(N)DC     | 2,70E-03                                                         | 70,12                                           |
| Ni(en)DC    | 3,89E-03                                                         | 65,54                                           |
| Ni(EG)DC    | 2,98E-03                                                         | 66,99                                           |

No que diz respeito às energias de activação para a desidrogenação, a diferença observada entre os diferentes métodos de preparação é menor. Continua a verificar-se, no entanto, que o catalisador que apresenta o maior valor para este parâmetro é o preparado pelo método convencional, sendo que catalisador utilizado como padrão possui um valor semelhante. Para os catalisadores preparados pelos outros dois métodos, a diferença entre os seus valores é mínima e, por isso, considera-se que ambos têm um desempenho superior e equivalente quando comparados ao Ni (N) DC.

A 270°C, observa-se que o catalisador Ni (en) DC possui um valor de velocidade de conversão superior a todos os outros. Mais concretamente, a sua performance é 30,5% superior à do catalisador preparado pelo método do etilenoglicol, 44,1% à do catalisador Ni (N) DC e ainda 52,6% superior à do catalisador utilizado como padrão.

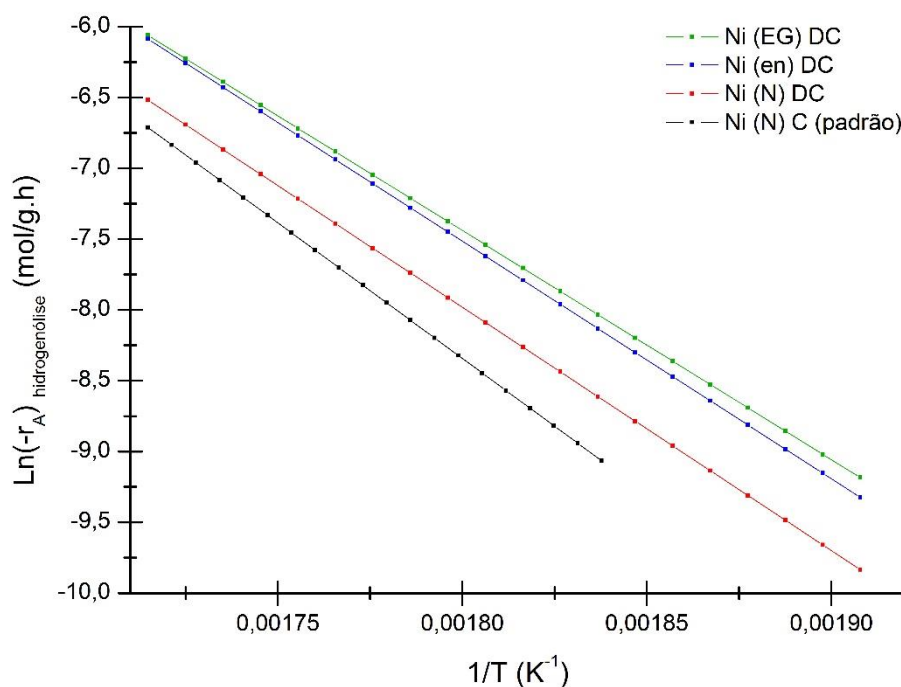


Figura 56 – Representação de Arrhenius para a hidrogenólise dos catalisadores da série DC

Para a reacção de hidrogenólise (Fig. 56), também os resultados observados são distintos daqueles observados para os catalisadores da série C.

Analisando a figura 56, é patente que o catalisador que demonstra uma melhor performance ao longo desta reacção é o Ni (EG) DC, ainda que a diferença para o catalisador Ni (en) DC se vá esbatendo à medida que a temperatura vai aumentando. Porém, a diferença destes dois catalisadores para o Ni (N) DC mostra-se significativa e constante ao longo de toda a gama de temperaturas estudadas. O catalisador padrão, por sua vez, para além de não apresentar qualquer conversão para a hidrogenólise abaixo de 270°C, é também aquele que possui uma velocidade de conversão menor na gama de temperaturas estudadas.

*Tabela 20 – Resultados da hidrogenólise dos catalisadores da série DC*

| Catalisador | <sup>a</sup> $-r_{A_{hidrogenólise}}^{270^{\circ}C}$ (mol/g. h) | <sup>a</sup> $E_{act.hidrogenólise}$ (kJ/g. h) |
|-------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Ni(N)C      | 1,20E-04                                                        | 180,73                                         |
| Ni(N)DC     | 1,59E-04                                                        | 182,45                                         |
| Ni(en)DC    | 2,72E-04                                                        | 166,28                                         |
| Ni(EG)DC    | 3,23E-04                                                        | 167,90                                         |

Mais uma vez, os catalisadores que apresentam uma maior velocidade de conversão para a hidrogenólise são também os que possuem uma energia de activação para a mesma reacção mais reduzida, sendo a diferença entre eles desprezável para que possa ser tida em conta: Ni (en) DC e Ni (EG) DC (tabela 20).

Para a velocidade de conversão, destaca-se a superioridade do catalisador preparado pelo método do etilenoglicol em prol do catalisador Ni (en) DC, apresentando um valor cerca de 18,8% superior.

A diferença deste catalisador, Ni (EG) DC, relativa aos catalisadores preparados pelo método convencional mostra-se bastante mais significativa. A velocidade de hidrogenólise observada é cerca de duas vezes superior em relação ao Ni (N) DC e quase três vezes superior à do catalisador tomado como padrão.

Como conclusão, poderá dizer-se que o método de preparação influencia a selectividade para ambas as reacções estudadas.

Os catalisadores preparados pelo método convencional são, pelos resultados observados, aqueles que apresentam menor selectividade para ambas as reacções, assim como os que exibem a maior energia de activação, quer para a desidrogenação, quer para a hidrogenólise.

Para os catalisadores preparados pelo método de etilenodiamina, poderá dizer-se que favorecem ambas as reacções, com destaque para a desidrogenação, comparando com os catalisadores com uma etapa de decomposição no seu pré-tratamento (para a reacção de desidrogenação são os mais activos). Para os catalisadores que só foram submetidos à calcinação, a diferença entre

os métodos de preparação é distinta, uma vez que a o catalisador Ni (en) C só se compara ao catalisador Ni (EG) C a temperaturas superiores a 300°C, para a desidrogenação.

Os catalisadores preparados pelo método do etilenoglicol parecem possuir um comportamento similar aos catalisadores Ni (en). No entanto, o seu comportamento é oposto entre as séries C e DC. Os catalisadores Ni (EG) favorecem superiormente a reacção de hidrogenólise e menos a de desidrogenação, quando submetidos à etapa de decomposição. No entanto, se forem apenas calcinados, favorecem mais a desidrogenação e menos a hidrogenólise que os catalisadores Ni (en). Quanto à energia de activação, são os catalisadores preparados por este método, Ni (EG), que apresentam os menores valores observados para este parâmetro, de uma forma geral, para ambas as reacções.

A 270°C, destaca-se a menor actividade dos catalisadores preparados pelo método convencional nas duas reacções e em ambas as séries C e DC. Os catalisadores preparados pelos outros dois métodos reagem de forma diferente dependendo também do pré-tratamento a que foram submetidos. Pode-se destacar, no entanto, que os catalisadores com maior velocidade de conversão para uma reacção e outra, são ambos catalisadores preparados pelo método do etilenoglicol: Ni (EG) C para a desidrogenação e Ni (EG) DC para a hidrogenólise.

Efectuando um paralelismo com alguns dos estudos focados no Capítulo 2, também se observou, tal como relatado anteriormente por *Ali et. al.*[1], que todos os catalisadores exibem maior actividade para a desidrogenação com o aumento da temperatura. Porém, isso também é verdade para a reacção de hidrogenólise, tal como foi relatado por *Locatelli et. al.*[4]: as velocidades para a reacção de hidrogenólise aumentam com o aumento da temperatura.

Consequentemente, pôde ainda observar-se um aumento na conversão do ciclohexano para benzeno à medida que se aumentou a temperatura, corroborando a afirmação anterior e também o relato de *Coughlan, B. & Keane, M.*[17].

De realçar ainda que, de acordo com a superior velocidade de formação do benzeno em relação à velocidade de formação do n-hexano, observa-se uma maior selectividade para a reacção de desidrogenação sobre todos os catalisadores utilizados, já relatada para catalisadores do mesmo metal por *Biniwale et. al.*[3].

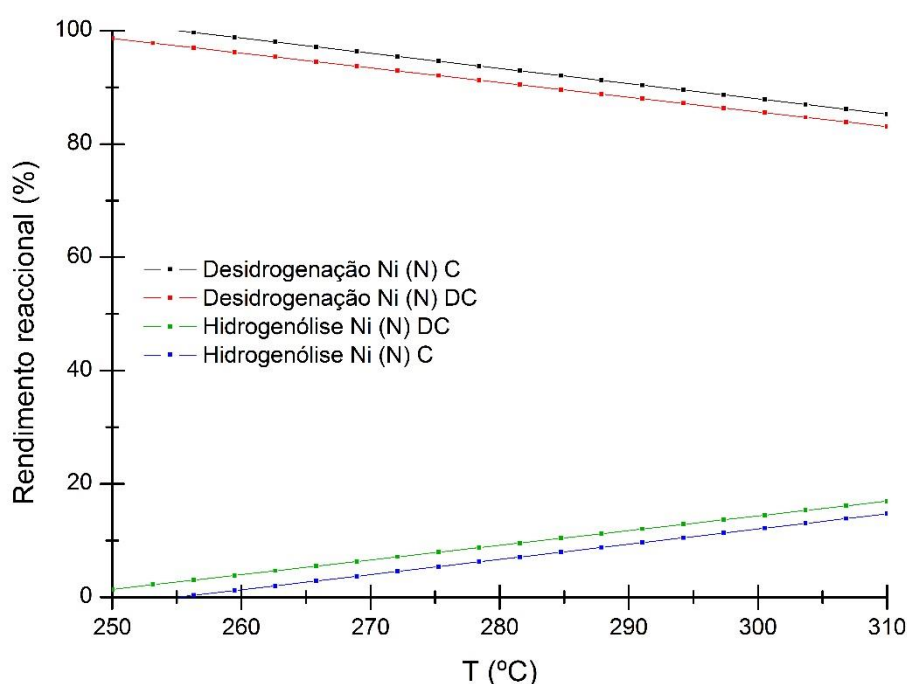
Quanto às energias de activação, pôde-se observar que estas foram sempre mais de duas vezes superiores para a reacção de hidrogenólise do que para a reacção de desidrogenação, como outros autores já tinham observado em estudos prévios[15,16]. Este facto poderá estar ligado à dificuldade inerente da quebra de ligações C-C pelo metal Ni, uma vez que esta se dá preferencialmente a partir de espécies de carbono adjacentes, algo que no ciclohexano na sua conformação mais estável se torna mais difícil de ocorrer[25].

De realçar que a diferença do método de preparação e do pré-tratamento parecem contribuir para uma mudança na estrutura catalítica, de acordo com os dados obtidos para a velocidade para a reacção de hidrogenólise. Desta forma, pode assumir-se que os catalisadores que exibem

esse aumento de velocidade para a reacção citada poderão possuir uma estrutura com mais quinas e menos degraus, tal como outros autores relataram[5].

### **Rendimento/Selectividade para as Reacções de Desidrogenação e Hidrogenólise**

Enquanto que na reacção de desidrogenação, os únicos produtos obtidos são o benzeno e o hidrogénio, através da quebra e rearranjo deste último, na reacção de hidrogenólise o leque de produtos possíveis é muito mais alargado. No entanto, a análise por cromatografia gasosa simples só permitiu a visualização do produto tido como principal da reacção de hidrogenólise, o n-hexano. Tal poderá ser explicado pela resolução do aparelho utilizado na análise, assim como pelo baixo rendimento observado para a hidrogenólise, em comparação com a desidrogenação.

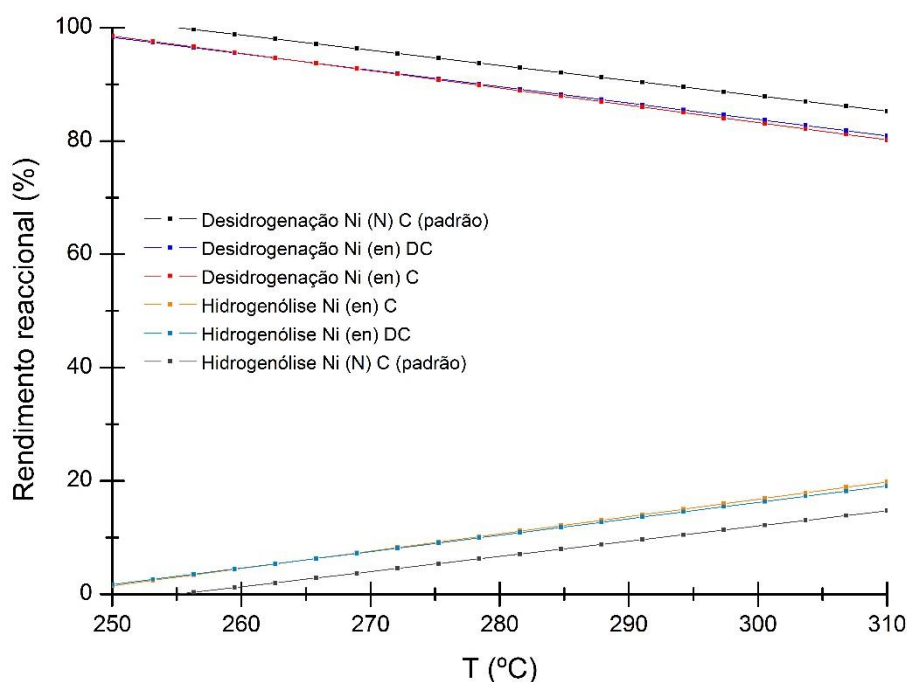


*Figura 57 – Selectividade para as reacções de desidrogenação e hidrogenólise sobre os catalisadores Ni (N)*

Para os catalisadores preparados pelo método convencional, pode observar-se que a etapa de decomposição contribui para um aumento da selectividade para a reacção de hidrogenólise, o que, por consequência, provoca um decréscimo na reacção de desidrogenação (Fig. 57). Pode-se acrescentar também que a selectividade para a hidrogenólise aumenta sempre com a temperatura e que para a reacção de desidrogenação acontece precisamente o contrário, para ambos os catalisadores. Pela observação das rectas paralelas para cada reacção, pode-se afirmar que este aumento e decréscimo é proporcional a todas as temperaturas.

De notar que o catalisador Ni (N) C apresenta 100% de selectividade para a desidrogenação a temperaturas inferiores a 270°C e que a sua selectividade máxima para a hidrogenólise é de cerca de 15,5%, a 310°C. No entanto, o catalisador Ni (N) DC, apresenta selectividade máxima

para a hidrogenólise de 18,4% aos 310°C, sendo que possui selectividade para esta reacção ao longo de toda a gama de temperaturas.



*Figura 58 – Selectividade para as reacções de desidrogenação e hidrogenólise sobre os catalisadores Ni (en)*

Verifica-se que o comportamento dos catalisadores preparados pelo método de etilenodiamina é distinto daquele observado para os catalisadores Ni (N), uma vez que a etapa de decomposição não contribui para um aumento da selectividade para a reacção de hidrogenólise (Fig. 58). A diferença entre os dois catalisadores, Ni (en) C e Ni (en) DC, parece ser quase nula no que diz respeito à selectividade para as duas reacções, apresentando apenas uma diferença mínima às temperaturas mais elevadas (entre 290°C e 310°C).

No entanto, se se compararem estes dois catalisadores com o Ni (N) C, nota-se que ao longo de toda a gama de temperaturas dos testes catalíticos apresentam selectividade para a reacção de hidrogenólise cerca de 5% superior. Esta diferença é portanto atribuída apenas e só ao método de preparação distinto dos catalisadores.

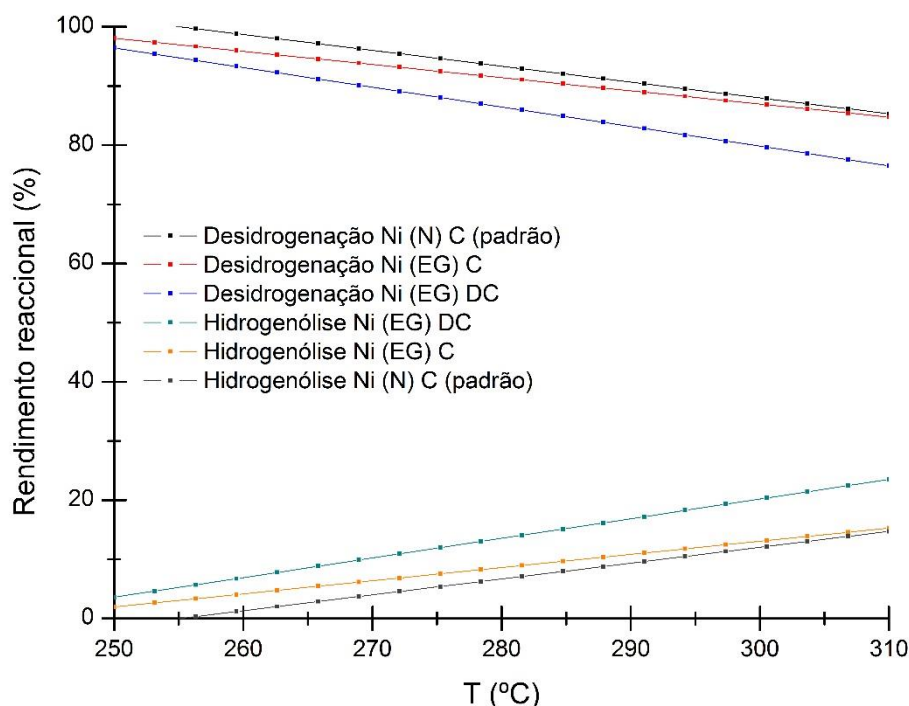


Figura 59 – Selectividade para as reacções de desidrogenação e hidrogenólise sobre os catalisadores Ni (EG)

Para os catalisadores preparados pelo método do etilenoglicol (Fig. 59), volta a observar-se a mesma tendência verificada nos catalisadores preparados pelo método convencional, apesar de o comportamento ao longo das temperaturas estudadas ser diferente. Porém, há que frisar que ambos os catalisadores Ni (EG) apresentam selectividade para as duas reacções ao longo de toda a gama de temperaturas, ao contrário do que acontece nos catalisadores Ni (N). O catalisador Ni (EG) DC apresenta selectividade para a hidrogenólise notoriamente superior à do catalisador Ni (EG) C. Na reacção de desidrogenação acontece precisamente o contrário, sendo que a selectividade do catalisador Ni (EG) C para esta reacção é superior. Pela observação da figura 59, vê-se que estas diferenças se intensificam com o aumento da temperatura nas duas reacções. Por exemplo: a 250°C, a diferença de selectividade para a hidrogenólise entre os dois catalisadores é de 1,5% e a 310°C essa mesma diferença é de 7,5%. Ao comparar os catalisadores Ni (EG) com o padrão (Fig. 59), verifica-se que o comportamento difere de acordo com o pré-tratamento de cada um deles. Enquanto que para o catalisador Ni (EG) DC a diferença de selectividade para ambas as reacções se mantém ao longo da temperatura, para o catalisador Ni (EG) C isso já não acontece: à medida que a temperatura dos ensaios aumenta, o rendimento vai ficando mais próximo dos resultados obtidos com o catalisador padrão, chegando mesmo a haver uma igualdade a 310°C.



### Turn-Over Frequency (TOF)

Na tabela 22, apresentam-se os resultados obtidos no cálculo da TOF para cada um dos catalisadores, à temperatura de referência de 270°C, para a reacção de desidrogenação:

Tabela 21 – TOF para a reacção de desidrogenação

| Catalisador | $^a -r_{A_{desidrogenação}}^{270^{\circ}C} (mol/g.h)$ | Área metálica(m <sup>2</sup> /gcat) | TOF (s <sup>-1</sup> ) |
|-------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| Ni(N)C      | 2,55E-03                                              | 1,14E-01                            | 0,24                   |
| Ni(en)C     | 3,59E-03                                              | 4,30E-01                            | 0,09                   |
| Ni(EG)C     | 4,00E-03                                              | 2,39E-01                            | 0,18                   |
| Ni(N)DC     | 2,70E-03                                              | 1,64E-01                            | 0,18                   |
| Ni(en)DC    | 3,89E-03                                              | 3,15E-01                            | 0,13                   |
| Ni(EG)DC    | 2,98E-03                                              | 1,10E-01                            | 0,29                   |

Através deste parâmetro, é possível medir a quantidade de produto formado por cada centro activo. Apesar da área metálica reduzida que se verificou pela análise por quimissorção de H<sub>2</sub>, é o catalisador Ni (EG) DC que apresenta o maior valor de TOF para a reacção de desidrogenação. De realçar o facto de que o catalisador que, aparentemente, apresentou uma área metálica superior, foi também aquele para o qual se obteve um valor de TOF mais reduzido para a reacção de desidrogenação. Na verdade, de uma maneira geral verifica-se que, quanto maior a área metálica obtida, menor a TOF para a reacção de desidrogenação, apesar de vários autores considerarem esta reacção como insensível à estrutura catalítica[21,23]. Este facto poderá levantar algumas questões acerca deste assunto: muito provavelmente poderá existir alguma característica estrutural que afecta também a reacção de desidrogenação, como outros autores já defenderam anteriormente no estudo de outras superfícies metálicas[5,16]. No entanto, e porque os diferentes valores de TOF observados variam minimamente entre si (a ordem de grandeza é a mesma para todos eles), não é possível considerar estas variações e retirar conclusões sobre a dependência desta reacção da estrutura catalítica, tal como já tinha sido apontado por Paál, Z & Tétényi, P. e Passos, F.B. et al.[21,23].

Ainda é possível observar que não parece haver uma influência extrema da velocidade de conversão da reacção no valor obtido para a TOF, uma vez que o catalisador que possui a velocidade mais elevada, Ni (EG) C, apenas regista um valor intermédio para a taxa calculada.

A acrescentar, pode observar-se que a diferença no pré-tratamento tem uma influência diferente de acordo com o método de preparação dos catalisadores. Enquanto que a etapa de decomposição parece influenciar negativamente os catalisadores preparados pelo método convencional, para os outros catalisadores essa influencia contribui para o aumento da TOF observada, ainda que minimamente.

Para a reacção de hidrogenólise, obtiveram-se os seguinte resultados para a TOF:

Tabela 22 – TOF para a reacção de hidrogenólise

| Catalisador | <sup>a</sup> $-r_{A_{hidrogenólise}}^{270^{\circ}C}$ (mol/g.h) | Área metálica(m <sup>2</sup> /gcat) | TOF (s <sup>-1</sup> ) |
|-------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| Ni(N)C      | 1,20E-04                                                       | 1,14E-01                            | 0,011                  |
| Ni(en)C     | 2,82E-04                                                       | 4,30E-01                            | 0,007                  |
| Ni(EG)C     | 2,48E-04                                                       | 2,39E-01                            | 0,011                  |
| Ni(N)DC     | 1,59E-04                                                       | 1,64E-01                            | 0,011                  |
| Ni(en)DC    | 2,72E-04                                                       | 3,15E-01                            | 0,009                  |
| Ni(EG)DC    | 3,23E-04                                                       | 1,10E-01                            | 0,032                  |

Como se previa pelos valores mais reduzidos obtidos para a velocidade de conversão da hidrogenólise, em comparação aos obtidos na desidrogenação, os valores de TOF são também notavelmente inferiores para esta reacção (tabela 22). Nota-se, portanto, um aumento no número de centros activos capazes de originar os produtos da reacção de desidrogenação em relação aos centros activos que promovem a reacção de hidrogenólise.

Mais uma vez, observa-se que o maior valor de TOF se obteve para o catalisador Ni (EG) DC, neste caso também aquele que apresentou a maior velocidade de conversão para a hidrogenólise, apesar da reduzida área metálica. Este valor superior da TOF sobre este catalisador poderá evidenciar uma maior presença de quinas na sua superfície, que favorecem a actividade na reacção de hidrogenólise, como observado por alguns autores[5,21]. Os catalisadores preparados pelo método de etilenodiamina foram aqueles que apresentaram o menor valor de TOF, sendo também os mesmos para os quais se obtiveram as maiores áreas metálicas.

Tal como acontece para a reacção de desidrogenação, também neste caso a etapa de decomposição no pré-tratamento tem o mesmo efeito nos catalisadores: Ni (N) DC apresenta uma menor TOF que Ni (N) C, e nos restantes dois métodos de preparação verifica-se precisamente o contrário, apesar das diferenças ínfimas entre TOF's não poderem ser consideradas relevantes.

Observa-se ainda que, para ambas as reacções, a TOF observada diminui, ainda que minimamente, com o aumento da dispersão observada nos catalisadores, tal como *Shi et. al.*[27] já tinham previamente relatado.

## Dispersão e velocidades de conversão

Na tabela 23 cruzam-se os resultados da dispersão, obtida através da quimissorção irreversível de  $H_2$ , com os resultados das velocidades de conversão das reacções de desidrogenação e hidrogenólise sobre os diferentes catalisadores.

*Tabela 23 – Velocidades de conversão da desidrogenação e hidrogenólise, e dispersão*

| Catalisador | <sup>a</sup> $(-r_A)_{\text{desidrog.}} \text{ (mol/g.h)}$<br>a 270°C | <sup>a</sup> $(-r_A)_{\text{hidrogen.}} \text{ (mol/g.h)}$<br>a 270°C | Dispersão (%)<br>(calculada) | Razão H/Ni<br>(Total) |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| Ni(N)C      | 2,55E-03                                                              | 1,20E-04                                                              | 0,0006                       | $5,52 \times 10^{-6}$ |
| Ni(N)DC     | 2,70E-03                                                              | 1,59E-04                                                              | 0,1051                       | $1,05 \times 10^{-3}$ |
| Ni(en)C     | 3,59E-03                                                              | 2,82E-04                                                              | 0,2312                       | $2,30 \times 10^{-3}$ |
| Ni(en)DC    | 3,89E-03                                                              | 2,72E-04                                                              | 0,1231                       | $1,23 \times 10^{-3}$ |
| Ni(EG)C     | 4,00E-03                                                              | 2,48E-04                                                              | 0,0783                       | $7,80 \times 10^{-4}$ |
| Ni(EG)DC    | 2,98E-03                                                              | 3,23E-04                                                              | 0,0530                       | $5,27 \times 10^{-4}$ |

<sup>a</sup> As reacções de desidrogenação e hidrogenólise foram efectuadas num reactor de quartzo sem bulbo, a temperaturas entre os 250 e os 310° C, utilizando um caudal de  $H_2$  de 100mL/min para arrastar o reagente, ciclohexano, perfazendo uma razão  $H_2/C_6H_{12} = 13,2$ .

Os resultados acima apontam para uma relação entre a velocidade de conversão da reacção de hidrogenólise e a dispersão do metal no catalisador, o que faz sentido, uma vez que um maior número de centros activos permite que a reacção de hidrogenólise, tida como uma reacção que depende da estrutura do catalisador, se dê em maior escala. Porém, no caso dos catalisadores Ni (EG) não se verifica esta concordância, pois apesar de serem os catalisadores que evidenciam uma maior velocidade de conversão para a hidrogenólise, não são os que apresentam a melhor dispersão. A explicação para tal poderá recair sobre erros associados à preparação da amostra a analisar ou até a problemas na bomba de vácuo do equipamento da análise, que não permitiram a obtenção dos resultados adequados. No entanto, também poderá dever-se a mecanismos de formação de intermediários à superfície deste catalisador em particular, que permitem de alguma forma condições favoráveis para se dar a hidrogenólise.

## **Análise por Micro GC**

A partir da utilização de Micro GC, foi possível observar com maior distinção a variedade de produtos obtidos por hidrogenólise, através da maior capacidade de detecção e diferenciação de pequenas quantidades de produto que esta análise permite. De notar ainda que os rendimentos observados por Micro GC para cada uma das reacções foram, em parte, distintos dos obtidos pela análise po GC.

No entanto, há que focar a atenção nos resultados mais significativos que esta análise proporcionou. Assim, calcularam-se as selectividades para cada um dos produtos obtidos por hidrogenólise, sobre cada um dos catalisadores. Mostram-se, em seguida, os resultados a quatro temperaturas diferentes, incluindo a temperatura de referência utilizada anteriormente (tabelas 24-29).

### **Catalisadores Ni (N)**

*Tabela 24 – Selectividade para cada produto da reacção de hidrogenólise sobre Ni (N) C*

| <b>Ni (N) C</b> |                           |                            |                           |                            |                          |                           |
|-----------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|
| <b>T(°C)</b>    | <b>S<sub>Hexano</sub></b> | <b>S<sub>Pentano</sub></b> | <b>S<sub>butano</sub></b> | <b>S<sub>propano</sub></b> | <b>S<sub>etano</sub></b> | <b>S<sub>metano</sub></b> |
| <b>250</b>      | 32,1                      | 35,7                       | 0,0                       | 32,1                       | 0,0                      | 0,0                       |
| <b>270</b>      | 12,2                      | 25,4                       | 20,3                      | 25,9                       | 8,1                      | 8,1                       |
| <b>290</b>      | 5,1                       | 19,2                       | 23,0                      | 26,2                       | 13,2                     | 13,2                      |
| <b>310</b>      | 2,1                       | 13,7                       | 21,3                      | 22,6                       | 16,5                     | 23,8                      |

*Tabela 25 – Selectividade para cada produto da reacção de hidrogenólise sobre Ni (N) DC*

| <b>Ni (N) DC</b> |                           |                            |                           |                            |                          |                           |
|------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|
| <b>T(°C)</b>     | <b>S<sub>Hexano</sub></b> | <b>S<sub>Pentano</sub></b> | <b>S<sub>butano</sub></b> | <b>S<sub>propano</sub></b> | <b>S<sub>etano</sub></b> | <b>S<sub>metano</sub></b> |
| <b>250</b>       | 19,7                      | 32,8                       | 13,1                      | 34,4                       | 0,0                      | 0,0                       |
| <b>270</b>       | 9,3                       | 27,2                       | 21,8                      | 24,5                       | 9,3                      | 7,8                       |
| <b>290</b>       | 5,3                       | 19,2                       | 22,5                      | 24,4                       | 13,3                     | 15,2                      |
| <b>310</b>       | 2,5                       | 12,4                       | 20,4                      | 21,9                       | 16,3                     | 26,5                      |

A primeira observação que se pode retirar desta análise é que, nos resultados obtidos por cromatografia gasosa simples, o hexano obtido como produto parece ser, na verdade, uma mistura de todos os produtos possíveis da reacção de hidrogenólise, aqui representados (tabelas 24-25). Assim, obtém-se a partir da quebra das ligações C-C, todos os alcanos simples com um número de carbonos inferior ou igual a seis. Naturalmente, a quantidade de cada um irá diferir de acordo com a superfície catalítica utilizada na reacção.

Neste caso, sobre os catalisadores preparados segundo o método convencional verifica-se que, à temperatura inicial, os hidrocarbonetos em maior quantidade obtidos por hidrogenólise são o hexano, o pentano e o propano. À medida que a temperatura aumenta, a selectividade para estes compostos baixa, até um mínimo à temperatura mais elevada, 310°C, enquanto que a

selectividade para outros produtos, tais como o etano e o metano, vai sempre aumentando com a temperatura. Tal poderá ser explicado pelo facto de, à medida que a reacção avança, os produtos com maior número de carbonos poderem sofrer também eles hidrogenólise, resultando em hidrocarbonetos de cadeia mais curta. O único caso em que a selectividade não diminui ou aumenta de forma proporcional com a temperatura é para o butano, que sobre ambos os catalisadores aumenta até 290°C e sofre uma ligeira quebra a 310°C.

De acordo com o pré-tratamento distinto dos dois catalisadores, a diferença de um para o outro nota-se, principalmente, na diminuição da selectividade para a formação de hexano à temperatura inicial do teste, do Ni (N) C para o Ni (N) DC, assim como o aumento da selectividade para a formação de butano a esta mesma temperatura. Tal poderá indiciar a presença de um maior número de centros activos, que permitem que a hidrogenólise se dê de maneira sucessiva logo a 250°C sobre os produtos de maior número de carbonos, hexano e pentano, de modo a originar os hidrocarbonetos de cadeias mais curtas que surgem em seguida, butano e propano. Outras diferenças pontuais foram observadas mas não parecem ser suficientes para realizar uma análise mais cuidada.

### Catalisadores Ni (en)

*Tabela 26 – Selectividade para cada produto da reacção de hidrogenólise sobre Ni (en) C*

| Ni (en) C |                     |                      |                     |                      |                    |                     |
|-----------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|--------------------|---------------------|
| T(°C)     | S <sub>Hexano</sub> | S <sub>Pentano</sub> | S <sub>butano</sub> | S <sub>propano</sub> | S <sub>etano</sub> | S <sub>metano</sub> |
| 250       | 14,8                | 27,8                 | 17,3                | 29,6                 | 4,9                | 5,6                 |
| 270       | 8,4                 | 27,9                 | 21,5                | 26,9                 | 8,0                | 7,4                 |
| 290       | 4,8                 | 21,4                 | 23,2                | 26,2                 | 12,3               | 12,0                |
| 310       | 3,0                 | 15,4                 | 22,1                | 23,1                 | 15,6               | 20,9                |

*Tabela 27 – Selectividade para cada produto da reacção de hidrogenólise sobre Ni (en) DC*

| Ni (en) DC |                     |                      |                     |                      |                    |                     |
|------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|--------------------|---------------------|
| T(°C)      | S <sub>Hexano</sub> | S <sub>Pentano</sub> | S <sub>butano</sub> | S <sub>propano</sub> | S <sub>etano</sub> | S <sub>metano</sub> |
| 250        | 17,9                | 29,8                 | 19,0                | 28,6                 | 4,8                | 0,0                 |
| 270        | 9,0                 | 28,0                 | 21,6                | 26,9                 | 9,3                | 5,2                 |
| 290        | 5,4                 | 21,4                 | 23,6                | 26,3                 | 12,9               | 10,5                |
| 310        | 2,6                 | 14,2                 | 20,8                | 22,8                 | 15,8               | 23,7                |

Tal como foi referido, sobre os catalisadores preparados pelo método de etilenodiamina também se obtêm os mesmos hidrocarbonetos, ou seja, todos os alcanos com número de carbono igual ou inferior a seis (tabelas 26-27). A selectividade para a formação de cada um deles é que difere em relação ao método de preparação convencional. A principal diferença é a selectividade observada para a formação dos produtos etano e metano logo à temperatura inicial dos testes, 250°C, que poderá indiciar uma superfície mais orientada para a ocorrência de várias reacções de hidrogenólise consecutivas.

Porém, é observável a mesma tendência para a diminuição da selectividade para a formação dos hidrocarbonetos com maior número de átomos de carbono, tais como o hexano, o pentano e o propano, à medida que se dá o aumento da temperatura dos testes catalíticos. Mais uma vez, acontece algo de semelhante com o butano, notando-se um ligeiro aumento até à temperatura de 290°C e logo em seguida uma pequena quebra a 310°C.

Ao contrário do que acontece com os catalisadores Ni (N), não se verificaram diferenças significativas entre os dois catalisadores preparados com diferentes etapas de pré-tratamento.

### **Catalisadores Ni (EG)**

*Tabela 28 – Selectividade para cada produto da reacção de hidrogenólise sobre Ni (EG) C*

| <b>Ni (EG) C</b> |                           |                            |                           |                            |                          |                           |
|------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|
| <b>T(°C)</b>     | <b>S<sub>Hexano</sub></b> | <b>S<sub>Pentano</sub></b> | <b>S<sub>butano</sub></b> | <b>S<sub>propano</sub></b> | <b>S<sub>etano</sub></b> | <b>S<sub>metano</sub></b> |
| <b>250</b>       | 19,7                      | 30,1                       | 17,5                      | 26,2                       | 6,6                      | 0,0                       |
| <b>270</b>       | 8,4                       | 25,4                       | 23,1                      | 26,3                       | 10,2                     | 6,7                       |
| <b>290</b>       | 4,4                       | 18,9                       | 23,1                      | 25,2                       | 13,4                     | 15,1                      |
| <b>310</b>       | 2,1                       | 13,4                       | 20,7                      | 22,1                       | 16,5                     | 25,1                      |

*Tabela 29 – Selectividade para cada produto da reacção de hidrogenólise sobre Ni (EG) DC*

| <b>Ni (EG) DC</b> |                           |                            |                           |                            |                          |                           |
|-------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|
| <b>T(°C)</b>      | <b>S<sub>Hexano</sub></b> | <b>S<sub>Pentano</sub></b> | <b>S<sub>butano</sub></b> | <b>S<sub>propano</sub></b> | <b>S<sub>etano</sub></b> | <b>S<sub>metano</sub></b> |
| <b>250</b>        | 20,2                      | 30,9                       | 15,7                      | 28,7                       | 4,5                      | 0,0                       |
| <b>270</b>        | 9,5                       | 28,5                       | 20,9                      | 27,1                       | 9,5                      | 4,4                       |
| <b>290</b>        | 5,0                       | 21,6                       | 22,7                      | 25,4                       | 12,9                     | 12,4                      |
| <b>310</b>        | 3,2                       | 15,5                       | 20,7                      | 22,5                       | 15,4                     | 22,8                      |

Também para os catalisadores Ni (EG) se obtiveram os mesmos produtos para a reacção de hidrogenólise (tabelas 28-29). A selectividade para a formação de cada um dos produtos é semelhante aos resultados obtidos com os catalisadores Ni (en), em comparação com os catalisadores preparados pelo método convencional, nomeadamente na formação de hexano e butano. Com estes catalisadores obtêm-se, desde as temperaturas iniciais, selectividade para a formação de etano, ao contrário do acontece com os catalisadores Ni (N).

Mais uma vez, a tendência para a diminuição da selectividade para a formação dos alcanos de cadeia mais longa diminui com o aumento da temperatura: hexano, pentano e propano. De frisar, no entanto, que essa diminuição ocorre numa percentagem bem menor do que aquela observada nos catalisadores Ni (N), aliás como se observou também para os catalisadores Ni (en). A explicação poderá dever-se ao facto de se começarem a obter os produtos mais leves a temperaturas mais baixas neste caso (etano e metano).

No geral, a etapa de decomposição nestes catalisadores também parece não provocar diferenças apreciáveis nos valores da selectividade para a produção de qualquer um dos alcanos obtidos.

De notar, no entanto, que com o aumento da temperatura se observou sempre uma diminuição na selectividade para o n-hexano, um aumento na selectividade para a formação do produto da desidrogenação, o benzeno, e um aumento da selectividade para a formação de metano. Tais observações estão de acordo com o reportado por alguns autores[4,25], em que referem que a abertura do anel ocorre a temperaturas mais baixas e as consequentes quebras C-C só se dão após essa abertura[25].

Observaram-se também, sobre todos os catalisadores, produtos de hidrogenólise formados a partir da quebra de, pelo menos, duas ligações C-C, tal como já observado em estudos anteriores[4,25,27]. De notar que, se se considerar a hipótese de *Locatelli et. al.*[4] da co-produção de etano e butano, metano e pentano e de propano, até se tem alguma concordância nos resultados observados. O etano e butano aumentam na mesma proporção e o propano mostra-se praticamente inalterado sobre a maioria das superfícies. No entanto, o comportamento do pentano e metano parecem diferir, uma vez que para o primeiro a selectividade parece diminuir com a temperatura e para o segundo verifica-se precisamente o contrário.

Parece haver também influência na selectividade para a formação de hexano, pentano e metano em termos do tamanho da partícula metálica, calculado a partir das análises de DRX, entre os diferentes catalisadores, algo já relatado por *Shi et. al.*[27].

## **Rendimentos obtidos por GC e Micro GC**

Na tabela 30 mostram-se as diferenças obtidas nos rendimentos das duas reacções, de desidrogenação e hidrogenólise, segundo as duas análises efectuadas durante os testes catalíticos. A comparação é feita entre os seis catalisadores utilizados, apenas às temperaturas inicial e final em que se efectuaram as reacções nos ensaios catalíticos:

*Tabela 30 – Comparação dos rendimentos obtidos para as reacções de desidrogenação e hidrogenólise do ciclohexano, mediante a análise efectuada*

| Catalisador | T (°C) | Rendimento (%) |          |               |          |
|-------------|--------|----------------|----------|---------------|----------|
|             |        | Desidrogenação |          | Hidrogenólise |          |
|             |        | GC             | Micro GC | GC            | Micro GC |
| Ni (N) C    | 250    | 100,00         | 98,89    | 0,00          | 1,11     |
|             | 310    | 83,91          | 94,55    | 16,09         | 5,45     |
| Ni (en) C   | 250    | 98,20          | 97,43    | 1,80          | 2,57     |
|             | 310    | 79,20          | 91,71    | 20,80         | 8,29     |
| Ni (EG) C   | 250    | 96,99          | 97,96    | 3,01          | 2,04     |
|             | 310    | 82,74          | 94,13    | 17,26         | 5,87     |
| Ni (N) DC   | 250    | 97,17          | 98,80    | 2,83          | 1,20     |
|             | 310    | 81,57          | 93,92    | 18,43         | 6,08     |
| Ni (en) DC  | 250    | 96,73          | 97,68    | 3,27          | 2,32     |
|             | 310    | 79,30          | 92,17    | 20,70         | 7,83     |
| Ni (EG) DC  | 250    | 95,36          | 96,87    | 4,64          | 3,13     |
|             | 310    | 75,19          | 91,07    | 24,81         | 8,93     |

Apesar da observação de um maior número de produtos, o valor para o rendimento observado para a reacção de hidrogenólise pelo Micro GC foi menor em todos os seis catalisadores testados, quando comparado com os valores obtidos na análise por GC.

Ainda assim, a tendência em termos de temperatura foi em tudo similar, visto que com o aumento da temperatura dos testes, verificou-se um aumento no rendimento para a hidrogenólise e um decréscimo no rendimento para a reacção de desidrogenação. As diferenças observadas entre as séries C e DC também mantiveram a tendência observada na análise por GC.



## **Capítulo 5 – Conclusões e Considerações Finais**

---

A utilização de catalisadores de Ni para o estudo das reacções de desidrogenação e hidrogenólise do ciclohexano pressupõe, por si só, um objectivo concreto: o de contribuir para a minimização dos custos a um nível industrial nos processos em que estas reacções desempenham um papel crucial. Desta forma, e dado o reduzido número de estudos das reacções mencionadas sobre catalisadores suportados monometálicos de Ni, utilizando catalisadores de Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por diferentes métodos e submetidos a diferentes pré-tratamentos, obtiveram-se resultados que poderão permitir uma melhor compreensão das estruturas catalíticas que influenciam uma ou outra reacção, cumprindo assim o objectivo do trabalho.

A análise de TGA permitiu concluir que as perdas de massa dos precursores, sejam elas de água proveniente das soluções de preparação ou de outros compostos presentes no mesmo material de partida, ocorrem todas abaixo da temperatura de calcinação utilizada no pré-tratamento dos catalisadores. Desta forma, nas análises posteriores crê-se que essas perdas de massa não poderão ter influenciado os resultados.

A partir da análise por DRX observou-se a influência das etapas de pré-tratamento realizadas nos diferentes catalisadores, assim como do modo de preparação dos mesmos. A maioria dos picos observados nos difractogramas dos catalisadores pré-tratados das séries C e DC, assim como o do precursor Ni (EG), são característicos ou de fases oxidadas do metal presente, o Ni, ou característicos do suporte utilizado, a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, representando superfícies totalmente cristalinas, ao contrário dos difractogramas dos precursores Ni (N) e Ni (en). Para além disso, pôde também concluir-se que o pré-tratamento com decomposição, assim como os métodos de preparação não convencionais, contribuíram para uma ligeira diminuição do tamanho da partícula de Ni na superfície do catalisador.

Através da análise de quimissorção de H<sub>2</sub> nas superfícies dos catalisadores estudados observaram-se resultados que aparentaram ficar aquém dos valores esperados. No entanto, estes foram analisados e discutidos, de forma a que fosse possível retirar algumas conclusões. Assim, observou-se que o método de preparação influencia a capacidade de quimissorção de H<sub>2</sub>, assim como a dispersão metálica observada, uma vez que os catalisadores de Ni (en) apenas submetidos à mesma etapa de calcinação apresentaram melhores resultados que os restantes. A etapa de decomposição mostrou também ter influência no resultado desta análise, mas de uma forma distinta entre os catalisadores preparados pelo método convencional e os Ni (en) e Ni (EG). No primeiro método, os catalisadores da série DC evidenciaram maior dispersão e capacidade de quimissorção de H<sub>2</sub>, enquanto que nos restantes a etapa de decomposição contribuiu para uma diminuição dos dois parâmetros citados.

De uma forma geral, observou-se que os catalisadores que apresentaram maiores valores para a dispersão metálica foram também aqueles com os quais se observaram maiores velocidades para a reacção de hidrogenólise. A excepção observou-se para o catalisador Ni (EG) DC, que

apesar de não ter sido aquele que apresentou uma maior dispersão de Ni, foi o que exibiu uma maior actividade para a reacção de quebra de ligações C-C. A explicação só poderá ser dada mediante análises mais específicas à superfície deste catalisador em particular, nomeadamente através da utilização de TEM (*Transmission Electron Microscopy*), por exemplo.

Através dos testes catalíticos, onde se recorreu às análises por GC e Micro GC, foi possível concluir que as duas reacções, desidrogenação e hidrogenólise, dependem da temperatura e da superfície do catalisador utilizado. Pelos resultados observados na análise por GC concluiu-se que todos os catalisadores possuem actividade para ambas as reacções, ainda que para alguns deles essa actividade não tenha sido observada em toda a gama de temperaturas estudadas. Por sua vez, através da análise por Micro GC, puderam observar-se os diferentes compostos originados pela quebra das ligações C-C consecutivas do reagente, uma vez que se observaram produtos de C1 a C6, assim como compreender os mecanismos que ocorrem na superfície catalítica que permitem tais quebras moleculares.

No entanto, para chegar a resultados mais conclusivos acerca deste último aspecto, será necessário criar condições mais favorecedoras para que a reacção de hidrogenólise se dê em prol da reacção da desidrogenação, nomeadamente aplicando temperaturas mais reduzidas e uma maior razão  $H_2/C_6H_{12}$ , como sugerido por outros autores[4].

De uma maneira geral, os resultados obtidos serviram para um melhor entendimento dos mecanismos das reacções estudadas sobre os catalisadores de Ni suportados, incentivando cada vez mais a sua utilização a nível industrial pelas suas vantagens económicas.

No entanto, há que frisar a importância da continuação dos estudos sobre este tipo de catalisadores, de maneira a melhor classificar as estruturas catalíticas responsáveis por estes resultados. Para o efeito, sugerem-se:

- Realização de testes catalíticos com o intuito de estudar a desactivação da superfície dos catalisadores utilizados neste trabalho;
- Realização de testes catalíticos em condições mais favoráveis à reacção de hidrogenólise, de maneira a estudar aquela que é a reacção entre as duas estudadas sensível à estrutura do catalisador;
- Recorrer à análise por TEM e/ou XPS (Espectroscopia de fotoelectrões de Raios-X) das superfícies catalíticas, antes e depois dos ensaios;
- Realização de testes e análises de modelação molecular, a partir dos resultados dos testes catalíticos efectuados.

## Bibliografia

---

- [1] L.I. Ali, A.-G. a. Ali, S.M. Aboul-Fotouh, A.K. Aboul-Gheit, Dehydrogenation of cyclohexane on catalysts containing noble metals and their combinations with platinum on alumina support, *Appl. Catal. A Gen.* 177 (1999) 99–110. doi:10.1016/S0926-860X(98)00248-8.
- [2] R.B. Biniwale, M. Ichikawa, Thermal imaging of catalyst surface during catalytic dehydrogenation of cyclohexane under spray-pulsed conditions, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 7370–7377. doi:10.1016/j.ces.2007.08.078.
- [3] R.B. Biniwale, N. Kariya, M. Ichikawa, Dehydrogenation of Cyclohexane Over Ni Based Catalysts Supported on Activated Carbon using Spray-pulsed Reactor and Enhancement in Activity by Addition of a Small Amount of Pt, *Catal. Letters.* 105 (2005) 83–87. doi:10.1007/s10562-005-8009-x.
- [4] F. Locatelli, J.-P. Candy, B. Didillon, G.P. Niccolai, D. Uzio, J.-M. Basset, Hydrogenolysis of cyclohexane over Ir/SiO<sub>2</sub> catalyst: A mechanistic study of carbon-carbon bond cleavage on metallic surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1658–1663. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja000290j> (accessed May 8, 2014).
- [5] D. Blakely, G. Somorjai, The dehydrogenation and hydrogenolysis of cyclohexane and cyclohexene on stepped (high miller index) platinum surfaces, *J. Catal.* 196 (1976) 181–196. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951776902529> (accessed May 12, 2014).
- [6] A.M.F. Rodrigues, *Aulas de Ambiente e Desenvolvimento Sustentável - Crescimento da População Mundial*, (2013) 1–10.
- [7] U. Nations, *World Population Policies 2013*, New York, 2013. <http://www.un.org/en/development/desa/population/publications/policy/world-population-policies-2013.shtml>.
- [8] Zhejiang University, *Chair and Boat Form of Cyclohexane Outline*, (2006). [http://jpkc.zju.edu.cn/k/146/Organic\\_Chemistry\\_Level\\_1/Presentations/Chair\\_and\\_Boat\\_Form\\_of\\_Cyclohexane.pdf](http://jpkc.zju.edu.cn/k/146/Organic_Chemistry_Level_1/Presentations/Chair_and_Boat_Form_of_Cyclohexane.pdf).
- [9] KEMI - Swedish Chemicals Agency, *Hexanes*, (n.d.). [http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne\\_eng/hexaner\\_eng.htm](http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne_eng/hexaner_eng.htm) (accessed May 26, 2014).
- [10] M. Mergel, *Cyclohexane - Toxipedia*, (2010). <http://www.toxipedia.org/display/toxipedia/Cyclohexane> (accessed May 26, 2014).
- [11] ICIS, *Cyclohexane Production and Manufacturing Process*, (2007). <http://www.icis.com/resources/news/2007/11/01/9075208/cyclohexane-cx-production-and-manufacturing-process/> (accessed May 26, 2014).
- [12] ICIS Chemical Business, *Product Profile: Cyclohexane*, (2004). <http://www.icis.com/resources/news/2004/04/23/575054/product-profile-cyclohexane/> (accessed May 28, 2014).
- [13] *Chemical Profile: Europe Cyclohexane 2013*, (2013). <http://www.icis.com/resources/news/2013/05/31/9673961/chemical-profile-europe-cyclohexane/> (accessed May 6, 2015).
- [14] Chevron Phillips, *Cyclohexane*, (n.d.). <http://www.cpchem.com/bl/aromatics/en-us/Pages/Cyclohexane.aspx> (accessed May 26, 2014).

- [15] F. Goneim, A. Balandin, T. Slovokhotova, The dehydrogenation and hydrogenolysis of cyclohexane on a ruthenium-silica catalyst, ... Acad. Sci. .... (1963) 1203–1210.  
<http://link.springer.com/article/10.1007/BF00849664> (accessed May 8, 2014).
- [16] R. Herz, W. Gillespie, E. Petersen, G. Somorjai, The structure sensitivity of cyclohexane dehydrogenation and hydrogenolysis catalyzed by platinum single crystals at atmospheric pressure, J. Catal. 67 (1981) 371–386.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951781902979> (accessed June 27, 2014).
- [17] B. Coughlan, M. Keane, The catalytic dehydrogenation of cyclohexane and methylcyclohexane over nickel loaded Y zeolites, Catal. Letters. 5 (1990) 89–100.  
<http://link.springer.com/article/10.1007/BF00763942> (accessed May 8, 2014).
- [18] S. Tjandra, F. Zaera, A Surface Science Study of the Hydrogenation and Dehydrogenation Steps in the Interconversion of C 6 Cyclic Hydrocarbons on Ni (100), J. Catal. 164 (1996) 82–93.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951796903656> (accessed May 8, 2014).
- [19] F.B. Passos, Notas de Aula Catálise Heterogênea 3, (2014).
- [20] Infomine, Commodity and Metal Prices, Metal Price Charts - InvestmentMine, (n.d.).  
<http://www.infomine.com/investment/metal-prices/> (accessed July 23, 2014).
- [21] Z. Paál, P. Tetenyi, Catalysis: Chapter 3 - Reactions of Hydrocarbons on Metallic Catalysts, 1982.
- [22] M. Pansoy-Hjelvik, P. Shnabel, J.C. Hemminger, Effects of coadsorbed hydrogen (or d) on the dehydrogenation of cyclohexane on Pt (111): Observation of the production of adsorbed cyclohexyl (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), J. Phys. Chem. B. 104 (2000) 6554–6561.  
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp992766v> (accessed July 2, 2014).
- [23] F.B. Passos, R. Fréty, M. Schmal, Modification of platinum-alumina catalysts. Effect of the addition of lithium to platinum in the dehydrogenation of cyclohexane, Catal. Letters. 29 (1994) 109–113. doi:10.1007/BF00814257.
- [24] A.D. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”), Blackwell Sci. Publ. (1997). <http://goldbook.iupac.org/C00897.html> (accessed July 3, 2014).
- [25] Y. Miki, S. Yamadaya, M. Oba, The selectivity in ring opening of cyclohexane and methylcyclopentane over a nickel-alumina catalyst, J. Catal. 49 (1977) 278–284.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951777902676> (accessed May 8, 2014).
- [26] H. Pines, A. Rudin, G.M. Bô, V.N. Ipatieff, Studies in the Terpene Series. XIX. Hydroisomerization and Hydrogenolysis of Cyclohexene, Methylcyclohexene and  $\rho$ -Menthene in the Presence of Hydrogenation Catalysts, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 2740–2742.
- [27] H. Shi, X. Li, G.L. Haller, O.Y. Gutiérrez, J. a. Lercher, Active sites and reactive intermediates in the hydrogenolytic cleavage of C-C bonds in cyclohexane over supported iridium, J. Catal. 295 (2012) 133–145. doi:10.1016/j.jcat.2012.08.005.
- [28] Fuel Cell Today, Fuel Cell basics, (2012). [www.fuelcelltoday.com](http://www.fuelcelltoday.com) (accessed September 15, 2014).
- [29] Smithsonian Institution, A Basic Overview of Fuel Cell Technology, (2008).  
<http://americanhistory.si.edu/fuelcells/basics.htm> (accessed September 15, 2014).

- [30] FuelCellsToday, FuelCellsToday - FAQ, (2014). <http://www.fuelcelltoday.com/about-fuel-cells/faq> (accessed September 15, 2014).
- [31] Fuel Cells 2000 - Types Of Fuel Cells, (2014). [http://www.fuelcells.org/base.cgim?template=types\\_of\\_fuel\\_cells](http://www.fuelcells.org/base.cgim?template=types_of_fuel_cells) (accessed September 15, 2014).
- [32] G. Júnior, Processamento Primário de Petróleo / Noções de Processo de Refino, (n.d.) 1–52. [www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/](http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/).
- [33] NPTEL, Chemical Technology - Lecture 6: Catalytic Reforming, (2012).
- [34] Growmark, Cetane Number – More is Better, (2011) 1–2. <http://www.gofurtherwithfs.com/Whitepapers/Forms/AllItems.aspx>.
- [35] Y. İçingür, D. Altıparmak, Effect of fuel cetane number and injection pressure on a DI Diesel engine performance and emissions, *Energy Convers. Manag.* 44 (2003) 389–397. doi:10.1016/S0196-8904(02)00063-8.
- [36] P.P. Florez Rodriguez, Reforma Autotérmica do Metano Usando Catalisadores de Níquel Suportados Sobre Alfa Alumina: Efeito do Pré-tratamento e do Método de Preparação, (2010).
- [37] L. Fröberg, Thermal Analysis TGA / DTA, (2010). [http://web.abo.fi/instut/biofuelsGS-2/kursen/ÅA/lectures/Lecture\\_Thermal Analysis.pdf](http://web.abo.fi/instut/biofuelsGS-2/kursen/ÅA/lectures/Lecture_Thermal Analysis.pdf).
- [38] Perkin Elmer Company, Thermogravimetric Analysis (TGA): A Beginner's Guide, (2010). <http://www.perkinelmer.com/>.
- [39] J.L. Figueiredo, F.R. Ribeiro, Catálise Heterogênea, Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.
- [40] D. Aranda, Apresentação sobre Difracção de Raios X (DRX), (n.d.). [http://www.eq.ufjf.br/docentes/donato\\_web/arquivos/drx.ppt](http://www.eq.ufjf.br/docentes/donato_web/arquivos/drx.ppt).
- [41] P. Moeck, X-Ray Diffraction, (2004). <http://web.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf>.
- [42] F.B. Passos, Notas de Aula Catálise Heterogênea 1, (n.d.).
- [43] P.I. Fonseca, Notas das aulas de Preparação e Caracterização de Catalisadores - Quimissorção, (2013).
- [44] Quantachrome Corporation, new chemisorption, (2004). [www.skic.dicp.ac.cn/yiqi/new\\_chemisorption.ppt](http://www.skic.dicp.ac.cn/yiqi/new_chemisorption.ppt).
- [45] M. Fadoni, L. Lucarelli, programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1999) 1–45. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299199800093> (accessed July 11, 2014).
- [46] NPTEL, FAQs Module 2 - Heterogeneous Catalysis and Catalytic Processes, (2012). <http://nptel.ac.in/courses/103102012/>.
- [47] G.G. Stanley, Chapter 14 - Catalysis (intro), (2008) 1–14.
- [48] W. G. Hopkins, New View of Statistics: Measures of Reliability, (2000). <http://www.sportsci.org/resource/stats/precision.html> (accessed December 1, 2014).
- [49] W. G. Hopkins, Validity And Reliability, (2010).

- [50] W. G. Hopkins, *New View of Statistics: Reliability Calculations*, (2000). <http://www.sportsci.org/resource/stats/relycalc.html#bot> (accessed December 1, 2014).
- [51] R.C. Tenent, D.T. Gillaspie, A. Miedaner, P. a. Parilla, C.J. Curtis, A.C. Dillon, Fast-Switching Electrochromic Li[<sup>sup</sup> +]-Doped NiO Films by Ultrasonic Spray Deposition, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) H318. doi:10.1149/1.3279992.
- [52] W. Keely, H. Maynor, *Thermal Studies of Nickel, Cobalt, Iron and Copper Oxides and Nitrates.*, *J. Chem. Eng. ....* 8 (1963) 297–300. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je60018a008> (accessed May 16, 2014).
- [53] M. Zangouei, A.Z. Moghaddam, M. Arasteh, The influence of nickel loading on reducibility of NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts synthesized by sol-gel method, *Chem. Eng. Res. Bull.* 14 (2010) 97–102. doi:10.3329/cerb.v14i2.5052.
- [54] K. Raj, B. Viswanathan, Synthesis of nickel nanoparticles with fcc and hcp crystal structures, *Indian J. Chem.* 50A (2011) 176–179. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/11017> (accessed May 19, 2014).
- [55] B.B. Nayak, S. Vitta, a. K. Nigam, D. Bahadur, Ni and Ni–nickel oxide nanoparticles with different shapes and a core–shell structure, *Thin Solid Films.* 505 (2006) 109–112. doi:10.1016/j.tsf.2005.10.018.
- [56] W. Yue, W. Zhou, Porous crystals of cubic metal oxides templated by cage-containing mesoporous silica, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 4947. doi:10.1039/b709076e.
- [57] C. Li, S. Liu, Preparation and Characterization of Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO Mesoporous Nanosheets, *J. Nanomater.* 2012 (2012) 1–6. doi:10.1155/2012/648012.
- [58] D. Weigel, B. Imelik, P. Laffitte, JCPDS for Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1962) 544–549.
- [59] S. Cava, S.M. Tebcherani, I. a. Souza, S. a. Pianaro, C. a. Paskocimas, E. Longo, et al., Structural characterization of phase transition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders obtained by polymeric precursor method, *Mater. Chem. Phys.* 103 (2007) 394–399. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.02.046.
- [60] X. Su, J. Li, Low Temperature Synthesis of Single-crystal Alpha Alumina Platelets by Calcining Bayerite and Potassium Sulfate, *J. Mater. Sci. Technol.* 27 (2011) 1011–1015. doi:10.1016/S1005-0302(11)60179-5.
- [61] K.A. Matori, L.C. Wah, M. Hashim, I. Ismail, M.H.M. Zaid, Phase transformations of  $\alpha$ -alumina made from waste aluminum via a precipitation technique., *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 16812–21. doi:10.3390/ijms131216812.
- [62] S. Kumar, V. Drozd, S. Saxena, Catalytic Studies of Sodium Hydroxide and Carbon Monoxide Reaction, *Catalysts.* 2 (2012) 532–543. doi:10.3390/catal2040532.
- [63] S. Sakka, J. Bouaziz, F. Ben Ayed, Mechanical Properties of Biomaterials Based on Calcium Phosphates and Bioinert Oxides for Applications in Biomedicine, *Av. Biomater. Sci. Biomed. Appl.* (2013) 23–50.
- [64] P. Jiang, Y. Shang, T. Cheng, Y. Bi, K. Shi, S. Wei, et al., Methane Decomposition over Ni /  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Promoted by La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>, *J. Nat. Gas Chem.* 12 (2003) 183–188.
- [65] A.E. Lavat, M.C. Grasselli, Phase Evolution During Preparation of Spinel-Containing Refractory Cements, from Argentine Dolomite, *AZo J. Mater. Online.* 2 (2007) 1–9. doi:10.2240/azojomo0242.

- [66] E. Urinovich et. al., JCPDS for Nickel Ethylenediaminediacetate Trihydrate, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.). 19 (1974).
- [67] A. Guinier, X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies, Courier Dover Publications, 1994. <http://books.google.com/books?id=H-uFHO8osokC&pgis=1> (accessed June 10, 2014).
- [68] D.C.R.M. Santos, L. Madeira, F.B. Passos, The effect of the addition of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on the autothermal reforming of methane, Catal. Today. 149 (2010) 401–406. doi:10.1016/j.cattod.2009.06.015.
- [69] C.H. Bartholomew, Hydrogen adsorption on supported cobalt, iron, and nickel, Catal. Letters. 7 (1990) 27–51.
- [70] C.H. Bartholomew, R.B. Pannell, The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina and silica supported nickel, J. Catal. 65 (1980) 390–401. doi:10.1016/0021-9517(80)90316-4.
- [71] D. Mustard, C. Bartholomew, Determination of metal crystallite size and morphology in supported nickel catalysts, J. Catal. 206 (1981) 186–206. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951781902712>.
- [72] C. Hoang-Van, Y. Kachaya, S.J. Teichner, Y. Arnaud, J. a. Dalmon, Characterization of nickel catalysts by chemisorption techniques, x-ray diffraction and magnetic measurements, Appl. Catal. 46 (1989) 281–296. doi:10.1016/S0166-9834(00)81123-9.
- [73] S. Smeds, T. Salmi, L.P. Lindfors, O. Krause, Chemisorption and TPD studies of hydrogen on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Appl. Catal. A Gen. 144 (1996) 177–194. doi:10.1016/0926-860X(96)00103-2.
- [74] C.S. Brooks, G.L.M. Christopher, Measurement of the State of Metal Dispersion on Supported Nickel Catalysts by Gas Chemisorption, J. Catal. 10 (1968) 211–223.





## Anexos

### Anexo 1 – Cálculo do grau de redução de um catalisador equivalente ao utilizado neste trabalho, 10% Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O cálculo do grau de redução para os catalisadores utilizados revelou-se necessário para que, posteriormente, fosse possível o cálculo de alguns parâmetros através dos dados da análise por quimissorção de H<sub>2</sub>. Desta forma, e como durante o decorrer dos trabalhos experimentais não foi possível utilizar a técnica de Redução a Temperatura Programada (*Temperature Programmed Reduction* – TPR), recorreu-se a um artigo em que se analisa um catalisador similar por esta análise, possuindo os dados necessários ao cálculo desta variável.

A referência em questão é a seguinte: Santos, D. C. R. M., Madeira, L. & Passos, F. B. The effect of the addition of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on the autothermal reforming of methane. *Catal. Today* **149**, 401–406 (2010). Para a análise de TPR foi utilizada uma amostra de 150mg do catalisador 8%Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtendo-se um resultado de número de moles de H<sub>2</sub> consumidas na reacção de redução de 1,4mmol/g<sub>cat</sub>:

$$n_p = 1,4 \text{ mmol/g}_{\text{cat}} \cdot 0,150 \text{ g}_{\text{cat}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

No caso do catalisador em questão, sabe-se que, em 100mg se têm:

$$\begin{cases} 8 \text{ mg de metal, Ni} \\ 92 \text{ mg de suporte, Al}_2\text{O}_3 \end{cases}$$

No entanto, há que ter em conta que o níquel se encontra na forma de óxido, NiO. Desta forma, tem-se o seguinte:

$$100 \text{ mg} + \frac{MM_{\text{O}}}{MM_{\text{Ni}}} = 100 + 0,273 = 100,273 \text{ mg}$$

Ficar-se-á então com as seguintes quantidades:

$$\begin{cases} 8,273 \text{ mg de metal, Ni} \\ 92 \text{ mg de suporte, Al}_2\text{O}_3 \end{cases}$$

Em percentagem, será:

$$\begin{cases} 8,25\% \text{ de metal, Ni} \\ 91,75\% \text{ mg de suporte, Al}_2\text{O}_3 \end{cases}$$

Tendo em conta a massa de catalisador utilizada na análise por TPR, 150mg, os 8,25% de metal correspondem a 12,375mg na análise.

A reacção  $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$  há-de formar 12,375mg de Ni metálico, o que em moles será:

$$n = \frac{m}{MM} = \frac{12,375 \cdot 10^{-3}}{58,70} \frac{g}{g/mol} = 2,108 \cdot 10^{-4} \text{mol de Ni}$$

O grau de redução é então calculado por:

$$\frac{n_p \cdot 100\%}{n} = \frac{2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 100\%}{2,108 \cdot 10^{-4}} = 99,62\%$$

## **Anexo 2 – Cálculos realizados para as análises de Quimissorção de H<sub>2</sub>**

Todos os cálculos relativos às análises da quimissorção de H<sub>2</sub> foram realizados recorrendo à publicação Figueiredo, J. L. & Ribeiro, F. R. *Catálise Heterogénea*. (Calouste Gulbenkian, 1987).

### **Área Metálica**

A fórmula utilizada para o cálculo da área metálica foi a seguinte:

$$A_M = \frac{n_m^a \cdot N \cdot n}{n_{\text{át}}}$$

Onde:

$A_M$  é a área específica metálica, em m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub> ;

$n_m^a$  é a quantidade adsorvida correspondente à monocamada, em mol/g<sub>cat</sub> ;

$N$  é o número de Avogadro ;

$n$  é o número de átomos metálicos por molécula adsorvida (valor da estequiometria Ni/H<sub>2</sub>=1) ;

$n_{\text{át}}$  é o número de átomos na superfície por unidade de área ou a densidade de sítios (para o caso do Ni, e como se comprova na tabela da página 114 da publicação supracitada, é igual a  $1,54 \cdot 10^{19}$  átomos/m<sup>2</sup>)

### **Dispersão Metálica**

Para calcular a dispersão metálica no catalisador, utilizou-se a seguinte equação:

$$D_M = \frac{A_M \cdot n_{\text{át}}}{N \cdot \frac{y}{M}} = \frac{n_m^a \cdot n \cdot M}{y}$$

Onde:

$D_M$  é a dispersão do metal no catalisador ;

$M$  é o peso atómico do metal, em g/mol ;

$y$  é a fracção ponderal do metal no catalisador ;

$$y = 0,1 \cdot \text{grau de redução}$$

O grau de redução utilizado foi precisamente aquele que se encontra calculado no Anexo 1.



### **Anexo 3 – Cálculo do número de sítios do níquel na superfície do catalisador**

De modo a tornar possível o cálculo da TOF, foi necessário achar o valor do número de sítios da espécie activa, o metal níquel, na superfície catalítica. Esse valor é dado pela seguinte expressão:

$$n_s = \frac{n_{\text{át}}}{N} \cdot A_M$$

Onde:

$n_s$  é o número de sítios do Ni na superfície catalítica, em mol/g<sub>cat</sub>

$n_{\text{át}}$  é o número de átomos na superfície por unidade de área ou a densidade de sítios, em átomos/m<sup>2</sup>

$N$  é o número de Avogadro, em átomos/mol

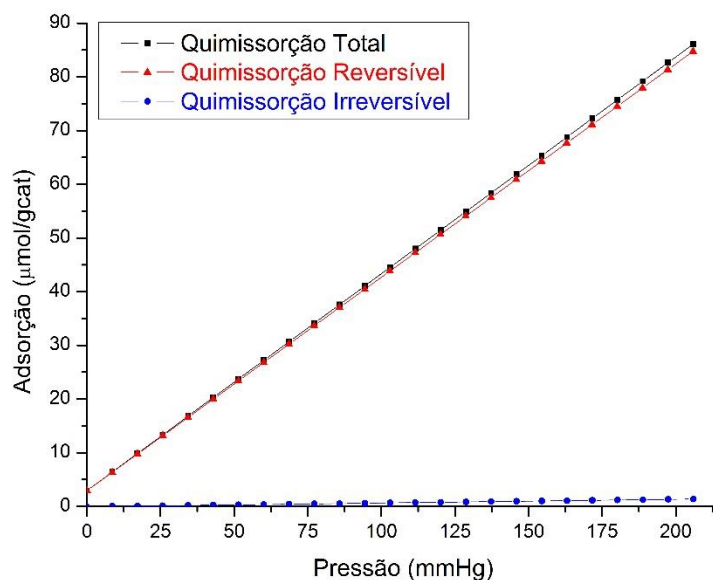
$A_M$  é a área específica metálica total calculada, em m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>

Para obter os valores da TOF em s<sup>-1</sup>, basta que se passem os valores de (-r<sub>A</sub>) obtidos em mol/h.g para mol/s.g, dividindo estes resultados por 3600 segundos.

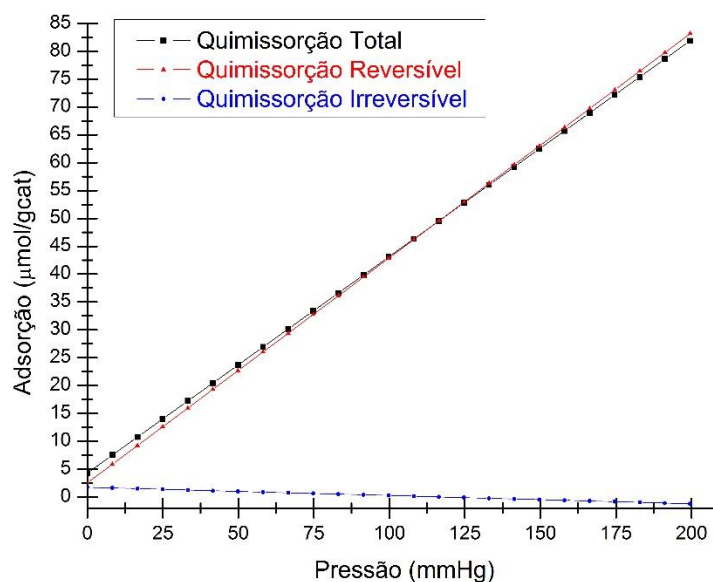


## Anexo 4 – Gráficos das isotérmicas obtidos nas análises de quimissorção de $H_2$

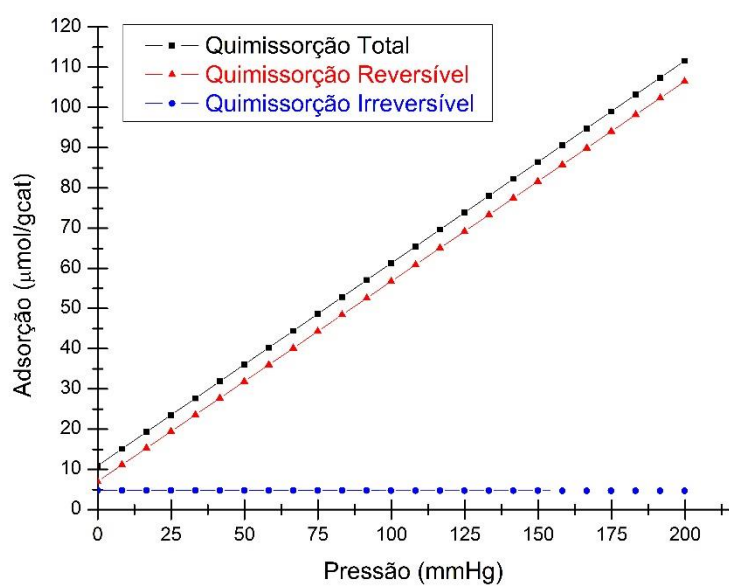
Abaixo mostram-se os gráficos que representam as isotérmicas obtidas para cada catalisador, nas análises de quimissorção de  $H_2$ , extrapolando os resultados para pressão zero.



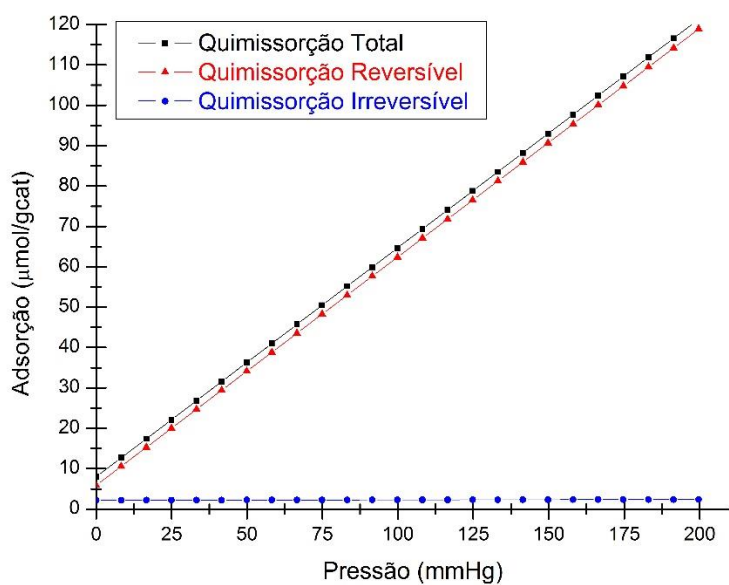
Isotérmica 1 – Catalisador Ni (N) C



Isotérmica 2 – Catalisador Ni (N) DC

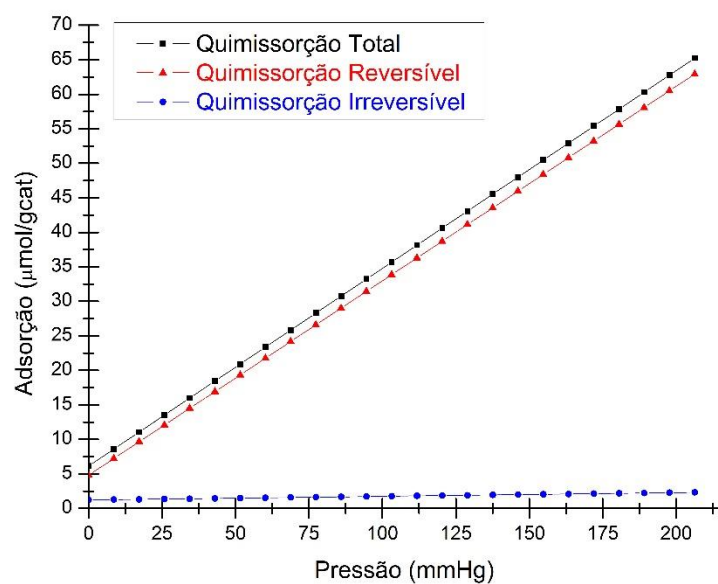


Isotérmica 3 – Catalisador Ni (en) C

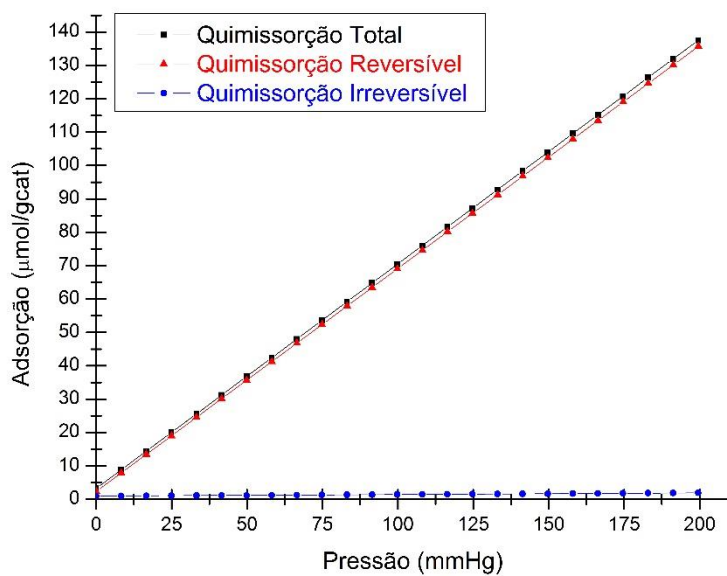


Isotérmica 4 – Catalisador Ni (en) DC





Isotérmica 5 – Catalisador Ni (EG) C



Isotérmica 6 – Catalisador Ni (EG) DC